

SÉRIE A, N° 3672

N° D'ORDRE :

4524

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HÉLÈNE BERTHOD

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE
ÉLECTRONIQUE DE L'ÉTHYLÈNE ET DE SES
HOMOLOGUES SUPÉRIEURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 AV 61 devant la Commission d'examen.

MM. DE BROGLIE	<i>Président.</i>
WURMSER	} <i>Examineurs.</i>
PULLMAN	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

SÉRIE A, n° 3672

N° D'ORDRE :

4524

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HÉLÈNE BERTHOD

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE
ÉLECTRONIQUE DE L'ÉTHYLÈNE ET DE SES
HOMOLOGUES SUPÉRIEURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le devant la Commission d'examen.

MM. DE BROGLIE	<i>Président.</i>
WURMSER	} <i>Examineurs.</i>
PULLMAN	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUELET	T	Chimie organique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	JUNG	T	Pétrographie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffract électronique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres orga- nisés.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physi- que céleste (Orsay).
BOULGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	VASSY	T	Physique de l'atmo- sphère.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
WYART	T	Minéralogie et Cristal- lographie.	PRUVOST	T	Géologie.
TEISSIER	T	Zoologie.	AMIEL	T	Chimie des solides.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Or- say).	HOCART	T	Minéralogie et Cristal- lographie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	J.-P. MATHIEU ...	T	Recherches physiques.
MONNIER	T	Physiologie des fonc- tions.	COUTEAUX	T	Biol. animale (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théor. des fonctions et Topologie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biol. végétale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
FAYARD	T	Géométrie supérieure.	JOST	T	Physiologie comparée.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FORTET	T	Calcul des prob. et phy- sique mathématique.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie.	SCHWARTZ	T	Calc. diff. et intégr.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	CHOUART	T	Physiologie végétale.
P. DRACH	T	Zoologie.	MALAVARD	T	Aviation (Techn. aéro- naut.).
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
EPHRAÏSI	T	Génétique.	NORMANT	T	Synthèse organique gé- nérale.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).	BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
A. THOMAS	T	Biol. cellulaire.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ARNULF	T	Optique appliquée.	ULRICH	T	Physiologie végé- tale (E.N.S.).
M. MORAND	T	Enseignement de Physi- que.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
FORTIER	T	Mécanique expérimen- tale des fluides.	CHADEFAUD	T	Botanique.
DANJON	T	Astronomie.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
PETIT	T	Biologie maritime.	SALEM	T	Mathématiques générales.
QUÉNEY	T	Météorologie et dynami- que atmosphérique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EICHHORN	T	Biol. végétale (P.C.B.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	GLANCEAUD	T	Géogr. physique et Géo- logie dynamique.
THELLIER	T	Physique du Globe.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Or- say).	PISOT	T	Calcul des probabilités.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	E. ROCH	T	Géologie.
PONCIN	T	Mécanique générale.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	TERMIER	T	Paléontologie stratigra- phique.



PROFESSEURS (suite)

ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	M. JULIA	Chimie organ. structurale.
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).	LENDER	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
RIZET	T	Génétique (Orsay).	MAGAT	Physico-chim. des rayonnements.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	MONOD	T Biochimie cellulaire.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	BERNOIT	T Physiologie animale (Orsay).
SOUGHAY	T	Chimie (P.C.B.).	DE POSSEL	T Analyse numérique.
AIGRAIN	T	Électrotechn. générale.	CHARLOT	T Chimie analytique.
BRUSSET	T	Chimie minérale.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).	LEMÉE	T Physiologie (B.M.P.V.) (Orsay).
M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.	GUÉRIN	T Chimie (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY	T	Biol. vég. (P.C.B.).	M. CHATELET	Chimie (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).	JEAN	Physique (Orsay).
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MATTLER	T Physique (Orsay).
LEDERER	T	Chimie biologique.	LOUIS MICHEL	Physique théorique (Orsay).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).	RUMPF	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathém. (E.N.S.).	BERGERARD	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
RELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	BERTEIN	Electronique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	BOUSSIÈRES	Chimie des Radioéléments (Orsay).
J. E. DUBOIS	T	Chimie (M.P.C.).	M ^{me} COUTURE	Thermodynamique et Mécanique physique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).	ELLENBERGER	Géologie appliquée.
André MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).	FRANC	Biologie animale (P.C.B.).
OLMER	T	Énergétique générale.	SCUNNEL	Botanique tropicale (Orsay).
ROUAULT	T	Physique.	STOLKOWSKI	Biologie animale (P.C.B.).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	ACHER	Chimie biolog. (Orsay).
BARCHIEWITZ	T	Chimie physique.	BAUDOIN	Biologie.
BROSSEL	T	Physique atomique.	BEAUMONT	Biologie animale.
BUSER	T	Biol. animale (P.C.B.).	BLAMONT	Géophysique Ionosphère.
CAMUS	T	Biol. végétale (P.C.B.).	BOURREAU	Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
CASTAING	T	Physique (Orsay).	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.	DURAND-DELGA	Géologie.
MOYSE	T	Physiol. vég. (Orsay).	FRÉON	Chimie organique (Orsay).
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	HELLER	Physiologie végétale.
POSSOMPS	T	Biol. animale (P.C.B.).	TORTRAT	Calcul des probabilités.
PULLMAN	T	Chimie théorique.	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).	MAGNAN	Physique (P.C.B.).
TONNELAT	T	Biol. physico-chimique.	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
VILLE	T	Économétrie.	M ^{lle} FOURCROY	Biol. végétale (S.P.C.N.).
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).	BARRAUD	Physiologie cellulaire.
Dodé	T	Chimie (Orsay).	NOÏROT	Evolution des êtres organisés.
FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).	M ^{me} FOURES-BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste.
GUINOCHE	T	Biol. vég. (Orsay).	M ^{lle} VEIL	Physiologie générale.
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	LWOFF	T Microbiologie.
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).	SIESTRUNCK	T Mécanique physique et expérimentale.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay).
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).	BROCHARD	T Physique (P.C.B.) (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	CABANNES	T Mécanique générale.
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	LESIEUR	T Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.		
G. LUCAS	T	Géologie.		
AILLARD	T	Chimie physique.		
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).		
BRICARD	T	Météorologie et Physique de l'atmosphère.		
M ^{me} ALBE-FESSARD		Psychophysologie.		
FRIEDEL		Physique des Solides (Orsay).		

Secrétaire Général R. POUILLAIN.

Nous ne voulons pas terminer ce travail sans remercier très vivement M. B. Pullman, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire et diriger notre travail, ainsi que M^{me} A. Pullman, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui nous a guidée pas à pas dans l'étude de la Chimie théorique avec une grande maîtrise, une sollicitude et une bienveillance dont nous ne saurions trop lui témoigner notre très amicale reconnaissance.

Nous tenons aussi à remercier tout particulièrement M. Louis de Broglie, ainsi que M. R. Wurmser, Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu prendre à notre travail, ainsi que pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du Jury de notre Thèse.

Qu'il nous soit permis de remercier également M. Berthier, Maître de Recherches, des nombreux conseils qu'il nous a si souvent prodigués, ainsi que M^{me} Baudet, Attachée de Recherches, dont la compétence en ce qui concerne la technique des calculs électroniques, jointe à une grande complaisance, nous a permis d'étendre ce travail à de grandes molécules dont l'étude aurait été impraticable sans le secours des machines électroniques.

Une partie des calculs matriciels a été exécutée par l'Ordinateur 704 de la Compagnie I. B. M. France, grâce à une allocation de temps-machine de l'Institut Européen de Calcul Scientifique.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE L'ÉTHYLÈNE ET DE SES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS (*)

Par HÉLÈNE BERTHOD

INTRODUCTION

Lorsque nous avons entrepris la préparation de cette thèse, le calcul de la structure électronique des hydrocarbures non saturés était toujours limité à l'approximation dite « des électrons π ». Dans cette approximation, les atomes de carbone étaient supposés *a priori* dans l'état d'hybridation sp^2 donnant lieu à des liaisons simples C-C et C-H coplanaires, les électrons d'insaturation étant localisés dans la direction perpendiculaire à ce plan. Le problème était alors limité à l'étude du comportement de l'ensemble des électrons π (un par carbone) dans le champ du squelette constitué par les noyaux atomiques et les autres électrons supposés localisés. Cette façon de procéder était justifiée par le fait qu'elle avait permis, même dans ses formes les plus simples (méthode de la mésomérie ou des orbitales moléculaires), de rendre compte de l'existence de propriétés particulières des molécules non saturées comme l'énergie de résonance, la susceptibilité diamagnétique, les types spéciaux de transitions électroniques, etc.

Toutefois, certaines quantités, en particulier les potentiels d'ionisation ainsi que les grandeurs et les intensités des transitions spectroscopiques, étaient rétives à une détermination en valeur absolue malgré l'élaboration de nombreux perfectionnements des procédés de calcul tels que l'introduction explicite de l'interaction électronique et

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

de l'interaction configurationnelle, et l'on pouvait se demander si le fait de tant particulariser un groupe d'électrons n'était pas — tout au moins en partie — responsable de ces difficultés. Il était également important de confirmer le fait que les moments dipolaires des molécules aromatiques non symétriques étaient essentiellement dus à la répartition de leurs électrons π , ce qui semblait être indiqué par les valeurs satisfaisantes obtenues dans le cas des cycles impairs. Ces multiples questions ne pouvaient être résolues que par l'exécution d'un calcul complet où tous les électrons de tous les atomes seraient traités à la fois dans le champ des noyaux nus. Une tentative de ce genre avait été faite pour la molécule CO_2 , mais la particularité de cette molécule et en particulier l'introduction d'hétéroatomes ne permettait pas de tirer à coup sûr de son étude des conclusions générales. C'est pourquoi, l'éthylène étant l'hydrocarbure non saturé le plus simple, nous avons décidé d'entreprendre son étude, en tenant compte de tous les électrons qui sont déjà au nombre de 16. Outre le fait que ce nombre relativement limité d'électrons rend le calcul possible bien que très long, le choix de la molécule d'éthylène présentait l'intérêt particulier de permettre la détermination théorique du moment dipolaire de la liaison C-H dont la grandeur et même le sens étaient très discutés. De plus, l'éthylène ayant fait l'objet de calculs nombreux par la plupart des procédés utilisés en Chimie théorique à l'époque, son calcul complet rendait possible une étude des validités comparées des différentes méthodes.

L'exposé de la méthode et des résultats de ce travail sur l'éthylène font l'objet de la première partie de cette thèse.

Au cours de ce travail sur l'éthylène, nous avons constaté que l'introduction de tous les électrons dans un schéma self-consistant était impuissante, comme la plupart des autres méthodes, à rendre compte des transitions électroniques. Un procédé dû à Moffitt semblait, dans le cas de l'éthylène, corriger cet inconvénient. Poursuivant à la fois notre étude de la validité des différentes méthodes et celle de la structure des polyènes conjugués, nous avons appliqué la méthode de Moffitt à la molécule de butadiène. Ce travail, qui nous a permis de confirmer la validité de la méthode pour le calcul des transitions spectrales et d'en préciser quelques inconvénients, fait l'objet de la seconde partie de cette thèse.

En dernier lieu, nous nous sommes tournée vers des molécules à chaîne polyéthylénique d'intérêt biologique : les différents isomères connus du rétinène, aldéhyde de la vitamine A, qui possèdent six doubles liaisons conjuguées, et interviennent dans le problème de la vision scotopique. Le but de notre recherche était le calcul des différences éventuelles de structure existant entre les isomères afin d'aider à l'élucidation des raisons qui font que certains de ces isomères existent dans les pigments visuels en combinaison avec la protéine

caractéristique des bâtonnets rétinienens alors que d'autres paraissent totalement inaptes à cette combinaison. La description de la méthode employée et des résultats obtenus fait l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

CHAPITRE PREMIER

L'étude de la molécule d'éthylène comme un problème à 16 électrons.

La méthode.

La molécule d'éthylène est formée par l'union de deux atomes de carbone et de quatre atomes d'hydrogène. L'ensemble des électrons de la molécule est donc constitué par 16 électrons, six par atome de carbone et un par atome d'hydrogène.

Nous allons considérer l'ensemble de ces 16 électrons dans le champ constitué par les noyaux atomiques, compte tenu de l'interaction électronique. La fonction d'onde Φ du système obéit à l'équation de Schrödinger classique :

$$(1) \quad \mathcal{H}\Phi = E\Phi$$

dont la résolution exacte n'est pas possible dans l'état actuel de nos connaissances mathématiques. Aussi fait-on appel à divers procédés d'approximation dont l'un des plus éprouvés et des plus praticables est la méthode du champ moléculaire self-consistant (S. C. F.) ⁽¹⁾.

Dans cette méthode, chaque électron ν est supposé représentable par une orbitale moléculaire $\varphi(\nu)$ associée au spin $\alpha(\nu)$ ou $\beta(\nu)$ et l'on admet que chaque $\varphi(\nu)$ est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\chi_p(\nu)$ (L. C. A. O.) :

$$(2) \quad \varphi(\nu) = \sum_p c_p \chi_p(\nu).$$

Dans l'état fondamental du système, les orbitales d'énergies les plus basses sont supposées occupées par deux électrons à spins antiparallèles et la fonction d'onde totale du système est un produit antisymétrisé normé des fonctions d'onde monoélectroniques à qui l'on impose

(1) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, 69.

d'être orthonormées. L'hamiltonien du système est exprimé par la formule :

$$(3) \quad \mathcal{H} = \sum_{\nu} H_{\nu} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{M < N} \frac{Z_M Z_N}{r_{MN}}$$

où μ, ν désignent les électrons du système et M, N les noyaux.

En adoptant les unités atomiques $a_0 =$ rayon de Bohr, m et $e =$ masse et charge de l'électron, on a :

$$H_{\nu} = -\frac{1}{2} \Delta_{\nu} - \sum_N \frac{Z_N}{r_{N\nu}}$$

Δ_{ν} représente l'opérateur d'énergie cinétique pour l'électron ν , $\frac{Z_N}{r_{N\nu}}$, l'opérateur d'énergie potentielle représentant l'attraction de chaque électron ν par chaque noyau N de charge nucléaire Z_N , $\frac{1}{r_{\mu\nu}}$, la répulsion coulombienne des électrons μ et ν .

Le dernier terme, indépendant des coordonnées des électrons, exprime la répulsion des noyaux entre eux. Dans le cas général de l'approximation de Born-Oppenheimer ⁽²⁾ où nous nous placerons, les noyaux sont considérés comme fixes et ce dernier terme est alors une constante qui n'intervient que dans le calcul de l'énergie de dissociation.

Avec ces conventions, l'énergie de l'état fondamental du système :

$$(4) \quad E = \int \Phi^* \mathcal{H} \Phi d\tau$$

s'écrit sous la forme ⁽³⁾ :

$$(5) \quad E = 2 \sum_i I_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij})$$

(les sommations portant sur toutes les orbitales occupées).

I_i représente l'énergie d'un électron sur l'orbitale φ_i dans le seul champ de l'ensemble des noyaux (« squelette ») :

$$(6) \quad I_i = \int \varphi_i^*(\nu) H_{\nu} \varphi_i(\nu) d\tau_{\nu} = \sum_p \sum_q c_{ip}^* c_{iq} I_{pq}$$

⁽²⁾ M. BORN et R. OPPENHEIMER, *Ann. der Physik*, 1927, **84**, 457.

⁽³⁾ J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1293.

avec :

$$(7) \quad I_{pq} = \int \chi_p^*(v) H v \chi_q(v) d\tau_v.$$

J_{ij} et K_{ij} sont respectivement les intégrales coulombiennes et d'échange qui s'expriment en fonction des χ_v par :

$$(8) \quad J_{ij} = \sum_{pqrs} c_{ip}^* c_{iq} c_{jr}^* c_{js} (pq, rs),$$

$$(9) \quad K_{ij} = \sum_{pqrs} c_{ip}^* c_{iq} c_{jr}^* c_{js} (ps, rq),$$

en utilisant la convention :

$$(10) \quad (pq, rs) = \int \chi_p^*(v) \chi_q(v) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \chi_r^*(\mu) \chi_s(\mu) d\tau_v d\tau_\mu,$$

ce qui permet d'exprimer l'énergie E en fonction des intégrales (pq, rs) et des coefficients c_{ip} :

$$(11) \quad E = 2 \sum_i \sum_{pq} c_{ip}^* c_{iq} I_{pq} + \sum_{ij} \sum_{pqrs} c_{ip}^* c_{iq} c_{jr}^* c_{js} [2(pq, rs) - (ps, rq)].$$

Il s'agit alors de déterminer les coefficients c_{ip} (c'est-à-dire les orbitales moléculaires monoélectroniques) qui rendront minimum l'énergie du système ainsi exprimé. Ceci conduit à un système d'équations linéaires homogènes :

$$(12) \quad \sum_p c_{ip} (L_{pq} - e_i S_{pq}) = 0$$

qui n'a de solutions non nulles que si :

$$(13) \quad |L_{pq} - e_i S_{pq}| = 0,$$

dans lequel :

$$(14) \quad L_{pq} = I_{pq} + G_{pq}$$

avec :

$$(15) \quad G_{pq} = \sum_j \sum_{rs} c_{jr}^* c_{js} [2(pq, rs) - (ps, rq)]$$

et :

$$(16) \quad S_{pq} \text{ (intégrale de recouvrement) } = \int \chi_p^* \chi_q d\tau.$$

Pour la résolution pratique du problème, on part d'un ensemble de coefficients c_{ip} arbitraires à partir duquel on calcule les L_{pq} grâce

à (14), (15) et (7), puis l'on résout l'équation séculaire (13) qui donne les valeurs possibles des e_i à partir desquelles on calcule un nouvel ensemble de c_{ip} par le système (12) et l'on recommence. Ainsi par itérations successives on doit aboutir à des coefficients c qui seront les valeurs convenables quand elles seront identiques aux valeurs des c_i de l'itération précédente, c'est-à-dire quand il y aura « self-consistance ».

Ainsi donc, la mise en œuvre de cette méthode nécessite la connaissance de la disposition relative des noyaux qui détermine le champ du squelette, le choix du système d'orbitales atomiques de base permettant le calcul des (pq, rs) , et enfin le choix des c_{ip} initiaux.

La géométrie du squelette de l'éthylène et le système d'axes choisis sont reproduits sur la figure 1. Nous avons adopté pour les distances les valeurs suivantes :

$$\text{C} - \text{H} = 1,07 \text{ \AA} \text{ (4)} \quad \text{et} \quad \text{C} = \text{C} = 1,35 \text{ \AA} \text{ (5)}$$

et pour les angles de liaison 120° .

Chaque atome d'hydrogène possède une orbitale atomique $1s$ que nous noterons h_i . Chaque atome de carbone tétravalent est dans la configuration :

$$(1s)^2 2s^2 p_x^2 p_y^2 p_z^2$$

que nous noterons :

$$(a)^2 sxyz.$$

Nous avons adopté comme orbitales atomiques γ_p des orbitales de Slater ⁽⁶⁾, avec les valeurs des charges effectives : $Z_{1s}(\text{C}) = 5,70$ et $Z_{2s}(\text{C}) = Z_{2p}(\text{C}) = 3,25$.

Toutefois, l'orbitale de Slater $\chi(2s)$ n'étant pas orthogonale à $\chi(1s)$ ⁽⁷⁾, il semble préférable d'adopter pour l'orbitale $2s$ une fonction modifiée de manière à assurer l'orthogonalité. On a le choix entre plusieurs procédés d'orthogonalisation ⁽⁸⁾ sensiblement équivalents. Kopineck ayant donné des tables d'intégrales utilisables pour nos calculs, nous avons adopté son procédé qui utilise la formule suivante :

$$(17) \quad \chi(2s') = \lambda[\chi(2s) - \beta k]$$

où k est une orbitale $1s$ de la forme $\sqrt{\frac{\delta^3}{\pi}} e^{-\delta r}$ avec $\delta = \frac{Z}{2}$, la valeur

(4) B. P. STOICHEFF, *Can. J. Physics*, 1954, **32**, 339.

(5) G. HERZBERG et B. P. STOICHEFF, *Nature*, 1955, **175**, 79.

(6) J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57.

(7) J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 33.

(8) P. MORSE, L. A. YOUNG et E. S. HAURWITZ, *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 948 ; R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1248 ; W. E. DUNCANSON et C. A. COULSON, *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, 1944, **A. 62**, 37 ; H. J. KOPINECK, *Zeitschrift für Naturforschung*, 1952, **7a**, 785.

de Z étant celle correspondant à l'orbitale $2s$ considérée ; les constantes λ et β sont déterminées par la condition d'orthonormalité de $\chi(2s')$ et $\chi(1s)$ et sont : $\beta = 0,38424$, $\lambda = 1,44021$.

Nous noterons b_1 et b_2 les orbitales orthogonalisées.

Cette formule de Kopineck nous a paru aussi valable que les autres. En effet, le calcul de l'énergie d'un atome de carbone isolé, que l'on trouvera à la fin de ce travail, montre que l'une ou l'autre des formules de Mulliken et de Kopineck aboutissent à des différences que l'on peut considérer comme négligeables par rapport à l'énergie totale.

Nous sommes maintenant en mesure de calculer les intégrales (pq , rs). Signalons que les intégrales données dans toutes les tables existantes comportent des orbitales σ situées le long de l'axe de liaison et des orbitales π dans un plan perpendiculaire à l'axe de liaison. Il sera nécessaire de projeter sur les axes $C_1Y_1Z_1$ et $C_2Y_2Z_2$.

Nous avons adopté la convention utilisée dans la plupart des tables des orbitales σ pointant l'une vers l'autre ; par extension, sur les liaisons CH, nous avons dirigé l'orbitale σ du carbone vers l'atome d'hydrogène.

Les intégrales de recouvrement ont été calculées à l'aide des formules données par Roothaan (⁹). Un certain nombre de valeurs numériques ont été vérifiées par interpolation dans les tables de Kotani (¹⁰).

Les intégrales de squelette I_{pq} données par la formule (7) s'expriment en fonction du terme d'énergie cinétique et du terme d'attraction nucléaire qui se décompose lui-même en une somme de 6 intégrales dites de pénétration que l'on doit calculer séparément pour chaque combinaison d'orbitales atomiques $\chi_p\chi_q$. Nous avons utilisé les formules de Roothaan (⁹) pour celles de ces intégrales qui sont mono- ou bicentriques, ainsi que pour les intégrales coulombiennes. Nous avons interpolé les intégrales hybrides dans les tables de Kotani (¹⁰) ou, quand elles comportaient des orbitales $1s$, nous les avons calculées à l'aide des formules données par Ruedenberg, Roothaan et Jaunzemis (¹¹). Les intégrales d'échange entre les deux carbones ont été interpolées dans les tables de Kotani, mais pour les intégrales d'échange hétéronucléaires, ainsi que pour celles compor-

(⁹) C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1445.

(¹⁰) M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro et T. Kimura, *Table of Molecular Integrals*, Tokyo, Maruzen Co., 1955.

(¹¹) K. Ruedenberg, C. C. J. Roothaan, W. Jaunzemis, Technical Report Lab. of Mol. Structure and Spectra, Depart. of Physics, University of Chicago, 1952-1953, part. 2 ; *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 201.

tant des orbitales $1s$ des carbones ⁽¹²⁾, nous avons dû introduire des développements en série de Neumann ⁽¹³⁾ comportant les fonctions de Legendre associées ⁽¹⁴⁾.

Les intégrales tri- et quadricentriques ne sont pas calculables exactement. Certains auteurs ⁽¹⁵⁾ ont donné des procédés pour certains types de ces intégrales, mais ils aboutissent à des séries infinies dont la convergence est très lente, ce qui les rend impraticables sur une grande échelle. Ces intégrales ont parfois été négligées ⁽¹⁶⁾, mais il est bien connu que cet abandon peut conduire à des erreurs importantes ⁽¹⁷⁾ malgré la faible valeur de certaines de ces intégrales. On est donc conduit à introduire ces intégrales en les calculant par des formules approchées ⁽¹⁸⁾. La comparaison de ces différents procédés ayant donné des résultats assez voisins ⁽¹⁷⁾ et le nombre d'intégrales à calculer ici étant de près d'un millier, nous avons choisi la formule la plus praticable qui est celle de Mulliken (dans le cas où celle-ci n'est pas applicable en raison de l'annulation des intégrales de recouvrement, nous avons utilisé la formule de Ruedenberg ⁽¹⁹⁾).

Le calcul de l'ensemble de toutes ces intégrales, dont le nombre se chiffre par plusieurs milliers, étant exécuté, on peut écrire l'équation séculaire ⁽¹³⁾ et commencer le processus d'itération après avoir choisi les coefficients de départ. Les 16 électrons se répartissant sur 14 orbitales, ce déterminant est du 14^e ordre. Toutefois, du fait que le mélange des orbitales $1s$ avec les orbitales des couches plus externes doit être faible en raison de la grande différence d'énergie entre ces deux types d'orbitales ⁽²⁰⁾, nous avons supposé que les orbitales moléculaires de la couche la plus interne étaient une combinaison linéaire des seules orbitales atomiques $1s$ des deux carbones, ce qui ne nous a pas empêchée de tenir compte des électrons $1s$ dans les termes

⁽¹²⁾ Les détails du calcul des intégrales sont donnés dans H. BERTHOD, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

⁽¹³⁾ M. KOTANI, A. AMEMIYA et T. SIMOSE, *Tables of Integrals useful for the Calculation of Molecular Energies*, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 1938, 20.

⁽¹⁴⁾ L. PAULING et E. B. WILSON Jr., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1935.

⁽¹⁵⁾ A. S. COOLIDGE, *Phys. Rev.*, 1932, 42, 189; J. O. HIRSCHFELDER, H. EYRING et N. ROSEN, *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 121; C. A. COULSON, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1937, 33, 104; J. O. HIRSCHFELDER et C. N. WEYGANDT, *J. Chem. Phys.*, 1938, 6, 806; S. O. LUNDQUIST et P. O. LÖWDIN, *Arkiv f. Fysik*, 1951, 3, 147; R. S. BARKER et H. EYRING, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 912.

⁽¹⁶⁾ J. JACOBS, *Proc. Phys. Soc.*, 1949, A 62, 710.

⁽¹⁷⁾ A. JULG, *Thèse Paris*, 1955.

⁽¹⁸⁾ F. O. ELLISON, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 2358; R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Phys.*, 1949, 46, 500, 521; A. L. SKLAR, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 990; J. F. MULLIGAN, *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 347; F. O. ELLISON et H. SHULL, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 2358.

⁽¹⁹⁾ K. S. RUEDENBERG, *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 1433.

⁽²⁰⁾ C. A. COULSON, *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 388.

d'interaction électronique G_{pq} . Mulligan ⁽²¹⁾ a fait la même approximation dans le calcul de CO_2 . Cette approximation permet de réduire au 12^e ordre le déterminant séculaire.

D'autre part, la molécule d'éthylène possédant une symétrie élevée, l'application de la théorie des groupes ⁽²²⁾ permet de remplacer les orbitales atomiques de base par des orbitales de symétrie qui en sont des combinaisons linéaires, ce qui permet de scinder l'équation séculaire en plusieurs équations de degré moindre. Les orbitales de symétrie correspondant aux représentations du groupe D_{2h} de l'éthylène sont les suivantes :

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{A}_{1g} \left\{ \begin{array}{l} a_1 + a_2 \\ h_1 + h_2 + h_3 + h_4 \\ b_1 + b_2 \\ y_1 + y_2 + z_1 + z_2 \end{array} \right. & \text{B}_{1u} \left\{ \begin{array}{l} a_1 - a_2 \\ h_1 + h_2 - h_3 - h_4 \\ b_1 - b_2 \\ y_1 - y_2 + z_1 - z_2 \end{array} \right. \\ \text{B}_{2u} \left\{ \begin{array}{l} h_1 - h_2 + h_3 - h_4 \\ y_1 + y_2 - z_1 - z_2 \end{array} \right. & \text{B}_{3g} \left\{ \begin{array}{l} h_1 - h_2 - h_3 + h_4 \\ y_1 - y_2 - z_1 + z_2 \end{array} \right. \\ \text{B}_{2g} \left\{ \begin{array}{l} x_1 - x_2 \end{array} \right. & \text{B}_{3u} \left\{ \begin{array}{l} x_1 + x_2 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

L'équation séculaire se scindera donc en deux équations du quatrième degré, deux équations du second degré et deux équations du premier degré. Les deux premières se réduiront au troisième degré, puisque nous avons admis que les orbitales $a_1 + a_2$ et $a_1 - a_2$ ne se mélangeaient pas avec les autres orbitales.

Pour le choix des valeurs initiales des coefficients c , nous avons commencé par considérer qu'il y avait localisation des électrons autour de chaque noyau avec interactions nulles, c'est-à-dire :

$$\sum_j c_{jr} c_{js} = 0 \quad 2 \sum_j c_{jr}^2 = 1.$$

Ces valeurs de départ nous ayant amené à un système tendant à diverger, nous avons repris les calculs en recherchant les valeurs propres de la matrice des I_{pq} et en prenant les vecteurs propres de cette matrice comme coefficients c de départ après les avoir normalisés.

Nous avons dû effectuer 10 itérations pour aboutir à la « self-consistance » avec une précision de l'ordre d'une unité sur la 4^e décimale.

⁽²¹⁾ J. F. MULLIGAN, *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 347.

⁽²²⁾ H. EYRING, J. WALTER et G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, Chapman and Hall, London, 1947.

Résultats.

Les niveaux des énergies que nous avons obtenus sont les suivants :

Symétrie	u. a. = 27,204 eV	eV	
$A_{1g} (a_1 + a_2)$	— 11,409	— 310,4	} orbitales occupées dans l'état fondamental
$B_{1u} (a_1 - a_2)$	— 11,403 6	— 310,2	
A_{1g}	— 0,899 4	— 24,5	
B_{1u}	— 0,762 2	— 20,7	
B_{2u}	— 0,755 5	— 20,5	
B_{3g}	— 0,693 1	— 18,9	
A_{1g}	— 0,555 0	— 15,1	
$B_{3u} (x_1 + x_2)$	— 0,321 4	— 8,74	
B_{2u}	+ 0,149 4	+ 4,06	
B_{3g}	+ 0,239 3	+ 6,51	
$B_{2g} (x_1 - x_2)$	+ 0,276 7	+ 7,53	
B_{1u}	+ 0,645 1	+ 17,5	
A_{1g}	+ 0,933 1	+ 25,4	
B_{1u}	+ 1,229 0	+ 33,4	

Les coefficients c sont reproduits dans le tableau I.

L'ensemble de ces résultats permet de calculer le premier potentiel d'ionisation, les énergies de transition spectroscopique et l'énergie de dissociation de la molécule. Ils permettent, de plus, d'étudier par une analyse de population la répartition des électrons, de calculer le moment dipolaire de la liaison CH et d'évaluer la grandeur de l'interaction $\sigma - \pi$. Nous allons énumérer ces résultats dans l'ordre indiqué, en réservant leur discussion à un paragraphe ultérieur.

1° Potentiel d'ionisation. — La grandeur du premier potentiel d'ionisation est donnée par l'énergie changée de signe de la plus haute orbitale occupée. On trouve donc :

$$I = 8,74 \text{ eV.}$$

2° Énergie de transition. — L'énergie correspondant à l'excitation d'un électron π correspond au passage d'un électron de l'orbitale $\varphi_i = x_1 + x_2$ à l'orbitale $\varphi_a = x_1 - x_2$, ce qui fait passer de la configuration fondamentale de symétrie A_{1g} à une configuration excitée B_{1u} .

TABLEAU I

Coefficients c_r sur les différentes orbitales moléculaires i.

Orbitales occupées	c_{h_1}	c_{h_2}	c_{h_3}	c_{h_4}	c_{a_1}	c_{b_1}	c_{x_1}	c_{y_1}	c_{z_1}	c_{a_2}	c_{b_2}	c_{x_2}	c_{y_2}	c_{z_2}
$a_1 + a_2$					0,70709					0,70709				
$a_1 - a_2$					0,70712					-0,70712				
A_{1g}	0,0515	0,0515	0,0515	0,0515		0,4938		0,0624	0,0624		0,4938		0,0624	0,0624
B_{1u}	0,2228	0,2228	-0,2228	-0,2228		0,5466		-0,0332	-0,0332		-0,5466		0,0332	0,0332
B_{2u}	0,1888	-0,1888	0,1888	-0,1888				-0,3275	+0,3275				-0,3275	+0,3275
B_{3g}	0,2188	-0,2188	-0,2188	0,2188				-0,4242	+0,4242				+0,4242	-0,4242
A_{1g}	0,3329	0,3329	0,3329	0,3329		-0,2083		-0,2919	-0,2919		-0,2083		-0,2919	-0,2919
B_{3u}							0,62853					0,62853		

Cette énergie est donnée par l'expression ⁽²³⁾ :

$$(19) \quad E(^1,^3\Phi_{ia}) - E(^1\Phi_0) = e_a - e_i - (J_{ia} - K_{ia}) \pm K_{ia},$$

le signe + correspondant au singulet,

le signe — au triplet.

Nous avons :

$$\begin{array}{ll} e_a = -0,3214 & \text{et} \quad J_{ia} = 0,48666 \\ e_i = +0,2767 & K_{ia} = 0,15836. \end{array}$$

Les résultats sont :

$$\begin{array}{l} E(^1\Phi_{ia}) - E(^1\Phi_0) = 0,42816 \text{ u. a.} = 11,65 \text{ eV} \\ E(^3\Phi_{ia}) - E(^1\Phi_0) = 0,11144 \text{ u. a.} = 3,03 \text{ eV} \end{array}$$

d'où une différence singulet-triplet $V - T = 8,62 \text{ eV}$.

Afin de nous rendre compte des modifications dues à l'introduction de tous les électrons dans le calcul, nous avons calculé les énergies que l'on obtiendrait en ne considérant que les électrons π avec nos intégrales. Dans cette approximation, les énergies des orbitales seraient :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } x_1 + x_2 & e = -12,63 \text{ eV} \\ \text{pour } x_1 - x_2 & e = +4,37 \text{ eV}. \end{array}$$

On voit que le potentiel d'ionisation est très différent de ce que nous avons obtenu avec tous les électrons (12,63 eV au lieu de 8,74). Dans le calcul des énergies d'excitation, les J_{ia} et K_{ia} ne sont pas modifiés et nous avons obtenu :

$$\begin{array}{ll} E(^1\Phi_{ia}) - E(^1\Phi_0) = 12,4 \text{ eV} & \text{pour le singulet} \\ E(^3\Phi_{ia}) - E(^1\Phi_0) = 3,75 \text{ eV} & \text{pour le triplet.} \end{array}$$

L'introduction de tous les électrons introduit donc une légère mais faible amélioration dans l'énergie du premier singulet excité.

3° Énergie de dissociation. — L'énergie de dissociation théorique peut être calculée comme étant égale à la différence entre la somme des énergies atomiques théoriques, c'est-à-dire des énergies calculées pour les atomes séparés avec les mêmes intégrales, et l'énergie moléculaire totale théorique.

L'énergie moléculaire théorique sera composée de deux termes, l'énergie électronique totale dans l'état fondamental :

$$(20) \quad E_n = 2 \sum_i I_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i (I_i + e_i) \quad (24)$$

⁽²³⁾ C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.

⁽²⁴⁾ G. Berthier, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 344.

augmentée du terme de répulsion nucléaire :

$$\sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}.$$

On trouve pour l'énergie électronique totale :

$$E_n = -112,348 \text{ u. a.}$$

La répulsion nucléaire est égale à la somme suivante :

$$(21) \quad 2 \frac{1}{r_{h_1 h_2}} + 2 \frac{1}{r_{h_1 h_3}} + 2 \frac{1}{r_{h_1 h_4}} + 4 \frac{6}{r_{h_1 c_1}} + 4 \frac{6}{r_{h_1 c_2}} + \frac{36}{r_{c_1 c_2}}$$

qui est égale numériquement à 33,391 u. a. L'énergie moléculaire totale vaut donc $-78,957$ u. a.

L'énergie atomique théorique calculée pour les atomes séparés sera, pour chaque hydrogène, $-0,5$ u. a. Pour chaque carbone, cette énergie, calculée en sommant toutes les intégrales, est égale à $-37,466$ u. a., ce qui donne, pour l'énergie atomique théorique, la valeur $-76,932$ u. a. L'énergie moléculaire totale étant retranchée de cette dernière, on obtient l'énergie de dissociation théorique :

$$-76,932 + 78,957 = 2,02 \text{ u. a.} = 55 \text{ eV.}$$

La valeur expérimentale correspondante peut être calculée de deux façons :

1) Soit en sommant les énergies de liaison dont les valeurs sont données par Pauling ⁽²⁵⁾ :

$$\text{C} = \text{C} : 147 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{C} - \text{H} : 98,8 \quad \gg$$

On trouve ainsi pour l'énergie de dissociation :

$$542,2 \text{ kcal/mol} = 23,5 \text{ eV.}$$

2) Soit à partir de la chaleur de formation des éléments ⁽²⁵⁾ :

$$\text{C} : 171,70 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{H} : 52,09 \quad \gg$$

d'où la valeur de l'énergie de dissociation :

$$551,76 \text{ kcal/mol} = 23,9 \text{ eV.}$$

Nous verrons dans la discussion des résultats les raisons de la grande différence entre les valeurs calculées et expérimentales de l'énergie de dissociation.

⁽²⁵⁾ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 3th ed., Cornell Univ. Press, 1960.

Signalons au passage que le calcul de l'énergie de l'atome de carbone isolé nous a permis de juger de la validité de la formule d'orthogonalisation de Kopineck. Nous avons en effet calculé également cette énergie à l'aide des intégrales calculées par Mulligan sur la molécule de CO_2 , calcul pour lequel il a utilisé la formule d'orthogonalisation de Mulliken. Nous trouvons pour cette énergie — 37,619 u. a., ce qui fait une différence de 0,153 u. a., cette différence provenant uniquement des intégrales comportant des orbitales $2s$; sur l'énergie totale, la différence relative est de l'ordre de 0,4 p. 100. Krauss et Wehner ⁽²⁶⁾ donnent une valeur expérimentale de l'énergie atomique du carbone égale à — 37,701 u. a. et la valeur théorique, obtenue en partant d'orbitales de Slater après interaction de configuration, égale à — 37,522 ; l'erreur relative par rapport à la valeur expérimentale est de 0,5 p. 100 ; sur la valeur que nous avons obtenue l'erreur relative est de 0,6 p. 100, sensiblement du même ordre de grandeur.

4° Analyse de population. — L'analyse de population ⁽²⁷⁾ peut apporter des éléments intéressants dans l'étude de la répartition électronique dans une molécule ; l'intérêt de faire cette analyse est, dans le cas de notre travail sur l'éthylène, d'autant plus grand que celui-ci tient compte de tous les électrons.

Les populations atomiques pures sur chaque orbitale occupée de l'éthylène sont rassemblées dans le tableau II. On en tire les populations atomiques pures :

$$n_h = 0,493 \quad n_c = 5,472.$$

TABLEAU II
Populations atomiques pures.

Orbitales occupées dans l'état fondamental	$n(i, h)$ sur chaque atome d'H	$n(i, c)$ sur chaque atome de C
$a_1 + a_2$		0,999 96
$a_1 - a_2$		1,000 04
A_{1g}	0,005 4	0,503 2
B_{1u}	0,099 2	0,602 0
B_{2u}	0,071 2	0,429 2
B_{3g}	0,095 8	0,720 0
A_{1g}	0,221 6	0,427 6
B_{3u}		0,790 1

⁽²⁶⁾ M. KRAUSS et J. F. WEHNER, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1287.

⁽²⁷⁾ R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1833.

Les populations de recouvrement partielles et sous-totales entre les atomes d'hydrogène, puis entre les atomes d'hydrogène et de carbone, enfin entre les deux atomes de carbone sont données dans le tableau III. On constate que, sur l'ensemble des orbitales, la liaison la plus forte est $c_1c_2 : n(c_1c_2) = 0,994\ 9$, puis $h_1c_1 : n(h_1c_1) = 0,681\ 5$. Les liaisons entre les h sont faibles (maximum de 0,08 pour h_1h_2). La valeur négative de la liaison $h_1c_2 : n(h_1c_2) = -0,222\ 7$ signifie que cette liaison est antiliante.

Parmi toutes les orbitales, c'est l'orbitale A_{1g} la plus profonde, qui a pour $n(i)$ la valeur la plus grande (0,972), donc qui présente la plus grande contribution aux forces de liaison des électrons. Le n total obtenu en sommant sur tous les atomes et sur toutes les orbitales occupées, égal à 3,08 (sur un ensemble de 16 électrons), donne une mesure de la force totale de covalence.

Si on somme les populations de recouvrement entre les deux carbones, $n(i; c_1c_2)$, sur les orbitales ne comprenant que des liaisons du type σ , on obtient $n_\sigma(c_1c_2) = 0,575$; pour les orbitales ne comprenant que des liaisons π , on a $n_\pi(c_1c_2) = 0,420$.

Ces valeurs de n sont assez voisines, ce qui correspond bien au fait que l'on a une liaison double et, dans ce cas, la liaison π est un peu plus faible que la liaison σ , ce qui est satisfaisant ⁽²⁸⁾.

Les populations atomiques complètes sont données dans le tableau IV. On voit sur ce tableau que l'on a un transfert de charge des hydrogènes sur les carbones égal à 0,856e donc de 0,428e sur chaque carbone, d'où une forte polarité C^-H^+ .

Ce calcul des populations atomiques complètes peut rendre compte du schéma de la configuration électronique effective dans l'état fondamental; pour les atomes séparés, on avait la configuration électronique suivante :

$$(h_1)^1(h_2)^1(h_3)^1(h_4)^1(a_1)^2(b_1)^2(2p_1)^2(a_2)^2(b_2)^2(2p_2)^2,$$

la configuration effective est :

$$(h_1)^{0,79}(h_2)^{0,79}(h_3)^{0,79}(h_4)^{0,79}(a_1)^2(b_1)^{1,35}(2p_1)^{3,075}(a_2)^2(b_2)^{1,35}(2p_2)^{3,075}.$$

Ceci permet de voir que, malgré un transfert de charge de 0,428e sur chaque carbone, on a une perte de charge sur l'orbitale b_1 de 0,65e au minimum, c'est ce que Mulliken appelle une valeur de promotion $2s \rightarrow 2p$. Cette valeur correspond à une forte hybridation de l'ordre de 33 p. 100 de l'orbitale $2s$; on voit que l'on retrouve par le calcul S. C. F. une hybridation sp^2 pratiquement pure pour l'éthylène.

En dernier lieu, l'on remarque que l'on obtient une valeur de

⁽²⁸⁾ B. et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, éd., Paris, 1952, p. 84.

TABLEAU III

Populations de recouvrement.

Orbitales occupées	$n(i, h_1 h_2)$	$n(i, h_1 h_3)$	$n(i, h_1 h_4)$	$n(i, h_1 c_1)$	$n(i, h_1 c_2)$	$n(i)$
$a_1 + a_2$					0,000 1	0,000 1
$a_1 - a_2$					— 0,000 1	— 0,000 1
A_{1g}	0,002 8	0,001 4	0,000 6	0,057 9	0,085 3	0,972 2
E_{1u}	0,051 4	— 0,025 7	— 0,011 2	0,307 4	0,234 1	0,398 4
B_{2u}	— 0,036 9	0,018 5	— 0,008 0	0,142 4	0,144 0	0,856 8
B_{3g}	— 0,049 6	— 0,024 8	0,010 8	0,213 8	— 0,382 6	0,177 0
A_{1g}	0,114 8	0,057 5	0,024 9	— 0,040 0	0,598 1	0,258 9
B_{3u}				— 0,143 4	0,419 8	0,419 8
$n(k, l)$	0,082 5	0,026 9	0,017 1	0,681 5	0,994 9	3,083 1 = n

TABLEAU IV

Populations atomiques complètes.

Orbitales	$N(i, h_1)$	$N(i, a_1)$	$N(i, b_1)$	$N(i, x_1)$	$N(i, y_1)$	$N(i, z_1)$	$N(i, c_1)$	$N(i)$
$a_1 + a_2$		1,000 00					1	2,000 0
$a_1 - a_2$		1,000 00					1	2,000 0
A_{1g}	0,048 05		0,847 86		0,028 03	0,028 03	0,903 92	2,000 0
B_{1u}	0,216 28		0,525 83		0,020 59	0,020 59	0,567 01	1,999 1
B_{2u}	0,143 26				0,356 72	0,356 72	0,713 44	1,999 9
B_{3g}	0,149 78				0,350 24	0,350 24	0,700 48	2,000 1
A_{1g}	0,228 43		— 0,020 93		0,282 06	0,282 06	0,543 19	2,000 1
B_{3u}				1,000 00			1	2,000 0
	$N(h) = 0,786$	$N(a_1) = 2$	$N(b_1) = 1,353$	$N(x_1) = 1$	$N(y_1) = 1,038$	$N(z_1) = 1,038$	$N(c_1) = 6,428$	$N = 15,999 2$
	$Q(h) = 0,214$	$Q(a_1) = 0$	$Q(b_1) = 0,647$	$Q(x_1) = 0$	$Q(y, z_1) = -1,075$		$Q(c) = -0,428$	

$N(i, b_1)$ faible mais négative dans le cas de la 2^e orbitale A_{1g} , ce qui en principe ne devrait pas se produire. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Mulliken ⁽²⁷⁾ dans l'analyse de population de H_2O .

Dans le cas de l'éthylène, ce terme négatif s'explique par le fait que, pour cette orbitale moléculaire, la population atomique pure est assez faible sur l'orbitale atomique b_1 , $n(i; b_1) = 0,0868$, et qu'à ce terme on ajoute une population de recouvrement dont un des termes est négatif et assez grand, $n(i; h_1 b_1) = -0,1693$, qui signifie que la liaison $h_1 b_1$ sur l'orbitale A_{1g} est antiliante.

Il est probable que cette anomalie est due à la mauvaise répartition des populations de recouvrement ⁽²⁹⁾ donnée par la formule de Mulliken. Il ne paraît pas, en effet, évident que cette population soit égale sur les deux centres. En effet, d'après Mulliken, pour deux atomes en présence, on a :

$$(22) \quad \begin{cases} N(k) = N(c_r^2 + c_{rcs}S_{rs}) \\ N(l) = N(c_s^2 + c_{rcs}S_{rs}) \end{cases}$$

ce qui revient à écrire :

$$(23) \quad N(k) + N(l) = N(c_r^2 + c_s^2 + 2c_{rcs}S_{rs}),$$

ce qui est exact, mais aussi :

$$(24) \quad N(k) - N(l) = N(c_r^2 - c_s^2),$$

ce qui ne l'est pas forcément.

On peut adopter d'autres répartitions de charge ⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾. Nous en verrons un exemple dans le paragraphe suivant.

5^o Moment dipolaire de la liaison C-H. — Pour ce calcul, sur une liaison entre deux atomes, on remplace la distribution de densité due à un électron par deux charges ponctuelles qui, placées aux noyaux des atomes, présentent même moment polaire que l'électron ⁽³¹⁾. Au lieu d'utiliser la répartition des charges de Mulliken, nous avons adopté le partage suivant ⁽³¹⁾ :

$$(25) \quad \begin{cases} q_1 = (c_1^2 + 2\omega_1 c_1 c_2 S_{12})e \\ q_2 = (c_2^2 + 2\omega_2 c_1 c_2 S_{12})e \end{cases}$$

⁽²⁰⁾ L. PAOLONI, *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 1045.

⁽³⁰⁾ P. O. LÖWDIN, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 365.

⁽³¹⁾ R. DAUDEL, A. LAFORGUE et C. VROELANT, *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 545.

afin de se ramener à la définition du moment dipolaire :

$$(26) \quad \mu = \int \varphi^* e \vec{r} \varphi d\tau = e \left[c_1^2 \int \chi_1 \vec{r} \chi_1 d\tau + c_2^2 \int \chi_2 \vec{r} \chi_2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \chi_1 \vec{r} \chi_2 d\tau \right]$$

ou :

$$(27) \quad \mu = q_1 \vec{r}_{11} + q_2 \vec{r}_{22}$$

en posant :

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_{11} = \int \chi_1 \vec{r} \chi_1 d\tau \\ \vec{r}_{22} = \int \chi_2 \vec{r} \chi_2 d\tau \\ \vec{r}_{12} S_{12} = \int \chi_1 \vec{r} \chi_2 d\tau \\ \vec{r}_{12} = \omega_1 \vec{r}_{11} + \omega_2 \vec{r}_{22} \end{array} \right.$$

$$\text{et :} \quad \omega_1 + \omega_2 = 1.$$

L'intégrale de moment étant définie par :

$$(29) \quad \mathcal{M}_{12} = \int \chi_1 \vec{r} \chi_2 d\tau$$

les coefficients ω_1 et ω_2 sont donnés par ⁽³²⁾ :

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_1 = \frac{1}{\rho} \frac{\mathcal{M}_{12}}{S_{12}} \\ \omega_2 = 1 - \omega_1 \end{array} \right.$$

ρ étant la distance des deux noyaux.

Dans le cas d'une molécule polyatomique, le moment dipolaire d'une liaison s'écrit alors :

$$(31) \quad \mu = \sum_k q_k \vec{r}_{kk}$$

avec :

$$(32) \quad q_k = \left(c_k^2 + 2 \sum_l c_k c_l \omega_k S_{kl} \right) e$$

où :

$$(33) \quad \omega_k = \frac{1}{\rho} \frac{\mathcal{M}_{kl}}{S_{kl}}.$$

Dans le cas de la liaison C-H de l'éthylène, il s'agit de calculer les charges théoriques ponctuelles telles qu'on retrouve le moment dipolaire de la liaison.

⁽³²⁾ R. DAUDEL et A. LAFORGUE, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 1608.

Le moment dipolaire total de la molécule doit être nul ; on doit donc avoir :

$$(34) \quad \mu = \sum_{n=1}^4 q_{h_n} \vec{r}_{h_n h_n} + q_{c_1} \vec{r}_{c_1 c_1} + q_{c_2} \vec{r}_{c_2 c_2} = 0.$$

Ce moment dipolaire peut se décomposer en plusieurs moments dipolaires de liaison C-H, puisque $\mu_{c_1 c_2} = 0$:

$$(35) \quad \mu = \mu_{c_1 H_1} + \mu_{c_1 H_2} + \mu_{c_2 H_3} + \mu_{c_2 H_4} = 0.$$

Ces diverses composantes étant égales, on peut donc écrire :

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_{c_1 H_1} = q_{h_1} \vec{r}_{h_1 h_1} + \frac{1}{2} q_{c_1} \vec{r}_{c_1 c_1} \\ \mu_{c_1 H_2} = q_{h_2} \vec{r}_{h_2 h_2} + \frac{1}{2} q_{c_1} \vec{r}_{c_1 c_1} \\ \dots \text{etc.} \end{array} \right.$$

Le moment de la liaison CH sera donné par :

$$(37) \quad \mu_{CH} = q_{h_i} \vec{r}_{h_i h_i} + \frac{1}{2} q_{c_i} \vec{r}_{c_i c_i}.$$

Nous avons calculé les intégrales de moment $\mathcal{M}_{kl}$ en fonction des intégrales eulériennes A_n et B_n ⁽³³⁾ que nous avons obtenues par interpolation dans les tables de Kotani ⁽¹⁰⁾.

Le calcul de la charge en C_1 comprenant 28 termes, eux-mêmes sommés sur toutes les orbitales occupées dans l'état fondamental, nous a conduit à la valeur numérique :

$$q_{C_1} = 6,410e$$

d'où un excès de charge de 0,205e.

Pour la charge en H, on trouve de même :

$$q_H = 0,795e$$

d'où une perte de charge de 0,205e qui correspond à l'excès de charge sur C_1 .

Ce résultat est très voisin de celui que nous avait donné l'analyse de population où le transfert de charge d'un hydrogène sur un carbone était de 0,214e. On a donc une polarité C^-H^+ et un moment dipolaire :

$$\mu = 0,414 \text{ u. a.} = 1,05 \text{ D.}$$

Cette valeur paraît un peu élevée, mais nous verrons toutefois dans la discussion que la valeur de ce moment dipolaire est très

⁽³³⁾ W. C. HAMILTON, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1018.

controversée et que de nombreux auteurs aboutissent à des résultats fort différents.

6° Interaction $\sigma - \pi$. — Le principe de la méthode S. C. F. ne permet pas d'évaluer cette interaction $\sigma - \pi$, car nous n'obtenons par d'orbitales σ pures. Toutefois, comme nous disposons de toutes les intégrales concernant le problème complet de l'éthylène, il nous a paru intéressant de profiter de cette circonstance pour évaluer cette interaction en calculant les énergies de transition dans le cas où l'on considère seulement les 4 électrons σ et π de la liaison C-C, et de voir comment elles sont modifiées quand on traite le problème avec seulement les 2 électrons π .

Nous avons donc considéré comme faisant partie du squelette les électrons 1s des hydrogènes, les électrons 1s des carbones et les orbitales hybrides sur les liaisons CH. Soient e_i et e_a les énergies d'orbitales correspondant respectivement aux orbitales moléculaires $\pi_1 + \pi_2$ et $\pi_1 - \pi_2$; elles sont données par les formules :

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} e_i &= \sum_{pq=1}^{2N} c_{ip} c_{iq} I_{pq} = c_{i1} c_{i1} I'_{x_1 x_1} + 2 c_{i1} c_{i2} I'_{x_1 x_2} + c_{i2} c_{i2} I'_{x_2 x_2} \\ e_a &= \sum_{pq=1}^{2N} c_{ap} c_{aq} I_{pq} = c_{a1} c_{a1} I'_{x_1 x_1} + 2 c_{a1} c_{a2} I'_{x_1 x_2} + c_{a2} c_{a2} I'_{x_2 x_2} \end{aligned} \right.$$

avec :

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} c_{i1} = c_{i2} &= \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{x_1 x_2})}} = 0,628\ 53 \\ c_{a1} = -c_{a2} &= \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{x_1 x_2})}} = 0,825\ 17. \end{aligned} \right.$$

Les termes I'_{pq} comprennent les termes nucléaires purs et les termes d'attraction dus aux électrons laissés dans le noyau. Il faudra donc considérer les orbitales hybrides sur chaque carbone que nous noterons t, t', t'' , les orbitales t_1 et t_2 étant portées par l'axe $C_1 C_2$ et introduites dans le problème à 4 électrons, les orbitales t'_1, t''_1, t'_2, t''_2 étant portées par les liaisons CH et laissées dans le noyau. Dans le cas de l'hybridation trigonale, on a les relations :

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} t_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (b_1 + y_1 + z_1) \\ t'_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} b_1 - \frac{1}{2} y_1 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) + \frac{1}{2} z_1 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \\ t''_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} b_1 + \frac{1}{2} y_1 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) - \frac{1}{2} z_1 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \end{array} \right.$$

et analogues pour t_2, t'_2, t''_2 .

Pour calculer les termes d'attraction dus aux électrons laissés dans le noyau, il est donc nécessaire de calculer les intégrales de la forme $(x_1 x_1, t' t')$, $(x_1 t', x_1 t')$, etc., qui s'obtiennent en remplaçant les orbitales hybrides t' , t'' par leurs expressions (40). Nous avons obtenu :

$$e_a - e_i = 7,98 \text{ eV.}$$

L'énergie d'excitation sera donnée, dans le cas où l'on passe de l'état fondamental $k^2 i^2$ à l'état excité $k^2 i a$, par :

$$(41) \quad E_a - E_i = e_a - e_i - J_{ii} - 2J_{ki} + K_{ki} + 2J_{ka} - K_{ka} + J_{ia} + K_{ia}.$$

C. M. Moser⁽³⁴⁾ a calculé cette interaction $\sigma - \pi$ sur l'éthylène, mais n'ayant pas les valeurs des intégrales, il a évalué par approximation les énergies d'orbitales, à partir de la différence $W_{2p} - W_{2s}$ entre les valeurs calculées des potentiels d'ionisation des électrons $2s$ et $2p$ dans l'état de valence correspondant à l'hybridation trigonale. En considérant que :

$$W_{2p} - W_{2s} = 3,43 \text{ eV}$$

il trouve :

$$e_a - e_i = 5,83 \text{ eV.}$$

Nous avons utilisé les intégrales J et K données par Moser et avons obtenu pour l'énergie d'excitation :

$$E_a - E_i = 12,1 \text{ eV.}$$

Moser obtient la valeur 10,06 eV.

Nous avons effectué des calculs identiques dans le cas des électrons π seulement, en introduisant donc dans le squelette les orbitales t_1 et t_2 . Dans ce cas, nous avons trouvé :

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} e_a - e_i = 8,08 \text{ eV} \\ E_a - E_i = e_a - e_i - J_{ii} + J_{ia} + K_{ia} \\ E_a - E_i = 12,3 \text{ eV.} \end{array} \right.$$

Moser obtient la valeur 10,04 eV.

On trouvera dans le tableau V l'ensemble de ces résultats ainsi que

⁽³⁴⁾ C. M. MOSER, *Trans. Far. Soc.*, 1953, 49, 1239.

ceux de K. Niira et E. Aihara ⁽³⁵⁾ qui ont fait un calcul analogue, mais en évaluant $W_{2p} - W_{2s}$ comme la différence d'énergie entre les fonctions de Hartree $2p$ et $2s$:

$$W_{2p} - W_{2s} = 8,187 \text{ eV.}$$

On constate sur la dernière colonne de ce tableau que l'interaction $\sigma - \pi$ est assez faible, mais toutefois plus importante que Moser ne l'avait trouvée. L'introduction de tous les électrons permet un abaissement plus sensible de l'énergie de transition.

TABLEAU V
Énergies de transition $N \rightarrow V$.

	Niira et Aihara ($W_{2p} - W_{2s} = 8,187 \text{ eV}$)	Moser ($W_{2p} - W_{2s} = 3,43 \text{ eV}$)	$E_a - E_i$ calculée sans approximation
2 électrons π	12,13	10,036	12,29
4 électrons σ, π	11,48	10,055	12,14

Discussion des résultats.

La molécule d'éthylène étant bien connue expérimentalement et sa structure électronique ayant fait l'objet de plusieurs calculs approximatifs avant celui-ci, l'intérêt de nos résultats est de permettre une étude critique de la méthode utilisée en la comparant à d'autres approximations. De plus, au cours de ce travail, et étant donné sa longueur, d'autres calculs S. C. F. sont parus dans la littérature sur d'autres molécules simples, ce qui permet, comme nous allons le voir, un parallèle parfois intéressant avec notre propre calcul.

1° Niveaux énergétiques et potentiels d'ionisation. — Le calcul S. C. F. confirme dans l'ensemble l'ordre prévu par Mulliken pour les orbitales moléculaires de l'éthylène ⁽³⁷⁾ d'après un calcul L. C. A. O. semi-empirique ⁽³⁶⁾, excepté pour la 2^e orbitale de symétrie A_{1g} qui se trouve à un niveau plus élevé ; ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour CO_2 ⁽²¹⁾ où le 2^e et le 3^e niveaux sont inter-

⁽³⁵⁾ K. NIIRA et E. AIHARA, *Progress Rep. of Japan*, 1954, **3**, 6.

⁽³⁶⁾ R. S. MULLIKEN et C. C. J. ROTHMAN, *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 219.

⁽³⁷⁾ R. S. MULLIKEN, *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 207.

vertis par rapport à l'ordre prévu par Mulliken. Le premier potentiel d'ionisation que nous avons obtenu est bien celui d'un électron π , mais sa valeur est 8,74 eV, alors que la valeur expérimentale est 10,45 eV (valeur obtenue à partir de l'étude du spectre d'absorption avec une erreur dans l'extrapolation inférieure à 3 ou 4/100 d'eV ⁽³⁸⁾). Cette différence peut également se rapprocher de celle obtenue pour CO₂ pour lequel le potentiel d'ionisation calculé est 11,5 eV et la valeur expérimentale 13,75 eV. Il semble que cette différence entre les premiers potentiels d'ionisation calculés et expérimentaux soit une caractéristique assez générale de la méthode (Pour la molécule de HF ⁽³⁹⁾, on a trouvé 12,8 eV pour une valeur expérimentale de 15,8 eV).

Cette différence est probablement à rapprocher des différences que l'on observe également entre les valeurs expérimentales et calculées des potentiels d'ionisation des électrons plus internes. En effet, les niveaux d'énergie des orbitales de la couche K se trouvent au voisinage de 310 eV, valeur très voisine de celle trouvée dans le cas de CO₂ ⁽²¹⁾, alors qu'on pourrait penser qu'elle serait proche de la valeur de l'énergie correspondante pour les atomes isolés qui est expérimentalement 284 eV (valeur donnée par les limites d'absorption observées de rayons X pour la couche K ⁽⁴⁰⁾). Il est peu probable que ceci provienne du fait de ne pas mélanger les orbitales 1s aux autres orbitales, comme l'ont montré Ellison et Shull ⁽¹⁸⁾, mais il est possible que cela provienne plutôt du choix des orbitales atomiques de base. En effet, le choix des orbitales atomiques de Slater peut être une source d'erreur, car leur utilisation réduit l'interaction électronique entre éléments non voisins, les fonctions de Slater s'annulant à grande distance plus rapidement que les orbitales S. C. F. de Hartree-Fock. Or, si on veut établir une théorie L. C. A. O. systématique applicable aux différents états d'une molécule ⁽⁴¹⁾, il est nécessaire d'employer le même ensemble d'orbitales atomiques pour construire toutes les orbitales moléculaires d'une famille L. C. A. O. quelconque ; les meilleures orbitales atomiques pour ce compromis sont probablement voisines de celles de l'atome libre et les meilleures orbitales atomiques de l'atome libre sont des orbitales atomiques S. C. F. Malheureusement, ces dernières ne peuvent être obtenues facilement sous une forme analytique, ou si on les connaît elles sont très compliquées, aussi est-on obligé d'en revenir aux orbitales de Slater qui sont des simplifications d'orbitales atomiques hydrogénoïdes pour lesquelles on attribue des valeurs convenables au Z effectif.

⁽³⁸⁾ W. C. PRICE et W. T. TUTTE, *Proc. Roy. Soc.*, 1940, A **174**, 207.

⁽³⁹⁾ R. A. BALLINGER, *Mol. Phys.*, 1959, **2**, 139.

⁽⁴⁰⁾ J. THIBAUD, *C. R. Ac. Sc.*, 1928, **186**, 308.

⁽⁴¹⁾ R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 497.

Une autre source d'erreur est due au fait que l'introduction de tous les électrons a nécessité l'approximation d'un grand nombre d'intégrales ; nous verrons plus loin, à ce sujet, l'influence que peut avoir l'évaluation approchée d'intégrales tricentriques dont la valeur un peu trop grande adoptée une première fois nous avait conduit à une valeur pour l'énergie de l'état triplet supérieure à celle du singulet. De plus, les énergies obtenues dépendent des valeurs de la matrice L dont les éléments sont des faibles différences entre des éléments des matrices G et I qui sont grands, ce qui peut contribuer à introduire de forts pourcentages d'erreurs sur les énergies finales.

2° Énergies de dissociation. — Ces sources d'erreurs peuvent expliquer également les valeurs obtenues pour l'énergie totale et l'énergie de dissociation. Nous avons trouvé pour l'éthylène une énergie moléculaire totale de $-2\,148$ eV qui, par différence avec l'énergie atomique théorique de $-2\,093$ eV, donne une énergie de dissociation de 55 eV, valeur trop élevée puisque la valeur calculée à partir de la chaleur de formation des éléments ou en sommant les énergies de liaison est de l'ordre de 24 eV. Cette grosse différence provient de ce que cette valeur relativement assez faible est obtenue en faisant la différence de deux valeurs très grandes, si bien qu'une erreur relative même assez faible sur ces quantités prend une importance beaucoup plus grande sur l'énergie de dissociation. Ce fait est également une caractéristique constante des résultats de la méthode S. C. F. ⁽⁴²⁾, ⁽⁴³⁾, ⁽⁴⁴⁾, ⁽⁴⁵⁾, dont il ne faut pas attendre une précision qu'elle ne peut donner. Ellison et Shull ⁽⁴⁵⁾ ont montré, par exemple, qu'une légère modification sur certaines intégrales tricentriques modifiait sensiblement l'énergie de dissociation ⁽⁴⁶⁾. Il est toutefois réconfortant de constater que les coefficients S. C. F. des orbitales sont à peine modifiés par cette variation.

3° Énergies de transitions. — Avant de passer à l'étude des états excités, il nous faut constater que les niveaux des énergies des orbitales inoccupées que nous avons obtenus ici ne se présentent pas dans l'ordre normal prévu par l'étude spectroscopique. En effet, la première orbitale non occupée n'est pas l'orbitale $x_1 - x_2$ relative aux électrons π , qui se place au 3^e rang après les orbitales des symétries B_{2u} et B_{3g} , alors que la première énergie d'excitation devrait

⁽⁴²⁾ R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 515.

⁽⁴³⁾ C. W. SCHERR, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 569.

⁽⁴⁴⁾ M. YAMAZAKI, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1401.

⁽⁴⁵⁾ F. O. ELLISON et H. SHULL, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1420.

⁽⁴⁶⁾ Voir aussi A. B. F. DUNCAN, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 423 ; H. KAPLAN, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1704.

correspondre au passage d'un électron de l'orbitale la plus haute occupée $x_1 + x_2$ à la 1^{re} orbitale libre $x_1 - x_2$. Des calculs comparatifs ⁽⁴⁷⁾ exécutés avec différentes formules d'approximation des intégrales multicentriques ont toutefois montré que l'ordre des orbitales moléculaires non occupées est très sensible à ces approximations et que, dans le cas d'une approximation plus poussée de ces intégrales, on trouve effectivement que la première orbitale libre est bien une orbitale $\pi_1 - \pi_2$. Cependant, la valeur numérique de la transition $\pi - \pi$ reste relativement stable, de même d'ailleurs que les énergies des orbitales occupées et les coefficients.

Sans attacher une importance considérable aux positions relatives des orbitales libres, on peut donc considérer les valeurs des transitions obtenues comme un résultat qui serait peu modifié par un perfectionnement dans le calcul des intégrales, car les variations qu'on obtient sur les énergies d'orbitales e sont compensées par les variations correspondantes des termes J_{ij} et K_{ij} (équation (19)).

Nous obtenons pour l'éthylène une séparation singulet-triplet de 8,6 eV, alors que la valeur observée est 1,2 eV. Cette valeur de 8,6 eV est sensiblement la même que celle obtenue en traitant le problème avec les électrons π seulement. Nous pouvons comparer nos résultats pour la première transition avec les résultats obtenus pour l'éthylène lui-même dans différentes approximations qui ne traitent ce problème que dans le cas des électrons π . Ces résultats sont reproduits dans le tableau VI.

Dans cette approximation, la méthode A. S. M. O. (colonne 2 du tableau) ⁽⁴⁸⁾ donne une transition trop grande et une séparation singulet-triplet trop grande ; Parr et Crawford ⁽⁴⁸⁾ (colonne 3) avaient essayé d'introduire l'interaction de configuration, mais les résultats ne furent pas meilleurs ; on s'est du reste aperçu par la suite que l'interaction de configuration n'apportait effectivement pas d'amélioration sur ce point ⁽⁴⁹⁾.

En réalité, la méthode L. C. A. O.-S. C. F. n'est pas bien adaptée au calcul des états ionisés et excités ; d'une façon générale, ceci provient du fait que les mêmes orbitales atomiques ont été utilisées pour décrire les structures covalentes et ioniques ; comme les orbitales atomiques sont déterminées en minimisant l'énergie de l'atome neutre, il s'ensuit que les structures ioniques sont traitées avec moins d'exactitude que les structures covalentes. Plusieurs solutions à ce

⁽⁴⁷⁾ H. BRION, *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, Paris, 1958, 85.

⁽⁴⁸⁾ G. PARR et B. L. CRAWFORD Jr., *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 526.

⁽⁴⁹⁾ A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 188.

TABLEAU VI

Tableau comparatif des énergies d'excitation de l'éthylène
obtenues avec diverses méthodes.

Transi- tions	Valeurs expéri- mentales	Méthode A.S.M.O. (*)	Inter. config. Parr et Craw- ford	S. C. F. avec tous les élect.	Ohno et Itoh		Moffitt Atomes dans les mol.	Pariser et Parr
					sans	avec		
					inter. $\sigma - \pi$			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N($1A_{1g}$)	0	0	0	0	0	0	0	0
T($3B_{1u}$)	6,4(4,6) (**)	2,8		3,0	5,4	5,8	5,5	4,5
V($1B_{1u}$)	7,6	11,5	14,8	11,6	7,7	8,6	7,3	7,6
V — T	1,2 (3,0)	8,6		8,6	2,3	2,8	1,8	3,1

(*) R. G. Parr et B. C. Crawford Jr. Z = 3,27 ⁽⁴⁸⁾.
(**) Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs indiquées tout récemment par Mulliken comme une meilleure localisation expérimentale de l'état triplet ⁽⁶⁰⁾.

problème ont été proposées ⁽⁵⁰⁾ à ⁽⁵⁵⁾. La méthode la plus souvent proposée pour pallier cet inconvénient est d'ajuster dans le calcul la constante d'écran dans les exposants des orbitales atomiques séparément pour les ions + et —. Ainsi K. Ohno et T. Itoh ⁽⁵³⁾, dont les résultats sont donnés dans les colonnes 5 et 6, obtiennent effectivement une nette amélioration. Dans un autre ordre d'idée, la méthode de Moffitt ⁽⁵⁶⁾ des atomes dans les molécules (colonne 7) donne de bons résultats, ainsi que la méthode semi-empirique de Pariser et Parr (colonne 8) ⁽⁵⁵⁾.

On pouvait se demander si l'introduction de tous les électrons ne modifierait pas ces transitions afin de voir si ces améliorations n'étaient pas fortuites. Nos résultats sont reproduits dans la colonne 4

⁽⁶⁰⁾ R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1596.

⁽⁵⁰⁾ R. S. MULLIKEN et A. RIEKE, *Rev. mod. Phys.*, 1942, **14**, 259.

⁽⁵¹⁾ D. P. CRAIG, *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A **200**, 272.

⁽⁵²⁾ M. WOLFSBERG, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 943.

⁽⁵³⁾ K. OHNO et T. ITOH, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1468.

⁽⁵⁴⁾ W. MOFFITT et J. SCANLAN, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A **218**, 464.

⁽⁵⁵⁾ R. PARISER et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 466, 767.

⁽⁵⁶⁾ W. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **210**, 245.

et ne montrent pratiquement pas de modification par rapport à l'approximation classique des électrons π (colonnes 2 et 3), l'interaction de tous les électrons n'a pratiquement pas d'influence sur les transitions mettant en jeu les électrons π .

Une autre raison, qui pourrait être à l'origine des valeurs peu satisfaisantes obtenues pour les transitions de l'éthylène, pourrait se trouver dans le fait que la géométrie de l'état excité n'est probablement pas la même que celle de l'état fondamental ⁽⁵⁷⁾. Ainsi on sait expérimentalement que, dans l'état excité de l'acétylène, la liaison C-C est nettement allongée et les liaisons C-H ne sont plus colinéaires à la liaison C-C, mais ont une structure trans par rapport à l'axe C-C ⁽⁵⁸⁾.

Effectivement, un calcul tenant compte de ce fait a donné récemment de bons résultats dans le cas de l'acétylène ⁽⁵⁹⁾.

Remarques sur l'influence des approximations faites dans le calcul des intégrales. — En ce qui concerne la position des triplets, nous avons remarqué qu'elle était sensible aux approximations sur les intégrales. En effet, le calcul des intégrales tricentriques de la forme $(x_1 y_1, h_1 x_2)$, qui présentait des difficultés, nous avait conduit, dans le cas de l'énergie de transition entre la plus haute orbitale occupée et la plus basse libre, à une position de l'état triplet supérieure à celle du singulet.

Cette intégrale ne peut être calculée à l'aide de l'approximation de Mulliken, les intégrales de recouvrement $S_{x_1 y_1}$ et $S_{h_1 x_2}$ étant nulles. La formule de Ruedenberg que nous avons utilisée dans ce cas-là est alors applicable, mais le développement obtenu par cette formule est identique à celui de l'intégrale $(x_1 h_1, y_1 x_2)$, ce qui *a priori* paraît anormal, l'intégrale d'échange $(x_1 h_1, y_1 x_2)$ semblant devoir être plus faible que l'intégrale coulombienne. On pouvait alors essayer de remplacer dans la formule d'approximation les intégrales de recouvrement par des moments, mais les intégrales donnant ces moments sont nulles également. Nous avons alors essayé de remplacer dans la formule de Mulliken l'intégrale de recouvrement nulle par une intégrale K_{hx} , K_{xy} , ... à laquelle on peut donner la forme d'un moment, mais que l'on ne calcule pas directement ; on la déduit seulement d'autres intégrales déjà connues. Par exemple, la formule d'approximation de l'intégrale $(x_1 h_1, y_1 x_2)$ pourra s'écrire :

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} (x_1 h_1, y_1 x_2) = & [(x_1 x_1, y_1 y_1) + (h_1 h_1, y_1 y_1) + (x_1 x_1, x_2 x_2) \\ & + (h_1 h_1, x_2 x_2)] K_{x_1 h_1} K_{y_1 x_2} \end{aligned} \right.$$

⁽⁵⁷⁾ R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 517 ; R. S. MULLIKEN et C. A. RIEKE, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 259.

⁽⁵⁸⁾ G. W. KING et C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2740.

⁽⁵⁹⁾ H. HOWARD et G. W. KING, *Can. J. Chem.*, 1959, **37**, 700.

Les valeurs de $K_{x_1h_1}$, $K_{y_1x_2}$ seront déduites des mêmes formules d'approximation que l'on pourra appliquer à des intégrales bicentriques dont la valeur est connue exactement :

$$(44) \quad (x_1h_1, x_1h_1) = [(x_1x_1, x_1x_1) + 2(x_1x_1, h_1h_1) + (h_1h_1, h_1h_1)]K_{x_1h_1}^2.$$

$$(45) \quad (y_1x_2, y_1x_2) = [(y_1y_1, y_1y_1) + 2(y_1y_1, x_2x_2) + (x_2x_2, x_2x_2)]K_{y_1x_2}^2.$$

Les calculs terminés nous ont conduit au résultat anormal précité dû à une valeur négative du terme d'échange K_{ia} de l'équation (19). Cette valeur négative provenait justement des intégrales (x_1h_1, y_1x_2) et analogues pour lesquelles ce dernier procédé d'approximation conduisait à des valeurs un peu trop élevées en valeur absolue par rapport à certaines autres intégrales ; nous avons trouvé :

$$(x_1h_1, y_1x_2) = -0,0136.$$

Nous avons dû adopter finalement les valeurs calculées par la formule de Ruedenberg, malgré l'anomalie exposée plus haut, mais dont l'approximation ($-0,002$ dans le cas de l'intégrale ci-dessus) semblait donner des valeurs beaucoup plus probables par référence à des intégrales présentant des analogies avec celle-ci. J. Higuchi ⁽⁶¹⁾, dans l'étude de la molécule de NH_3 , s'est heurté au même obstacle ; par des approximations analogues aux nôtres, il obtient un terme d'échange $K_{3\sigma 4\sigma}$ négatif, d'où un état triplet supérieur au singulet correspondant. Il remplace alors la valeur de K_{ij} par une « valeur effective estimée de façon raisonnable » pour laquelle il est regrettable qu'il ne précise pas son procédé.

Ces difficultés rencontrées dans le calcul de ces intégrales nous ont ainsi permis de nous rendre compte des répercussions que peuvent avoir sur les transitions les approximations des intégrales multicentriques.

4° Moment dipolaire. — Le calcul du moment dipolaire de la liaison C-H nous a donné la valeur $\mu = 1,05$ D avec une polarité C^-H^+ . La polarité de cette liaison CH a été depuis longtemps une source de controverse. Les premiers calculs avaient donné le même signe ; C. P. Smyth ⁽⁶²⁾ donne une polarité de $0,3$ D C^-H^+ ; L. Pauling ⁽⁶³⁾, en le calculant à partir de la différence d'électro-négativité entre C et H, avait obtenu $0,4$ C^-H^+ ; C. A. Coulson ⁽⁶⁴⁾, en utilisant les charges nucléaires effectives, donnait $0,53$ D C^-H^+ , mais, par la

⁽⁶¹⁾ J. HIGUCHI, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 535.

⁽⁶²⁾ C. P. SMYTH, *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 209.

⁽⁶³⁾ L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca (New York), 1944.

⁽⁶⁴⁾ C. A. COULSON, *Trans. Far. Soc.*, 1937, **33**, 388.

suite ⁽⁶⁵⁾, critique son travail précédent et le concept des charges effectives, et par une autre méthode aboutit à un changement dans le signe du moment dipolaire qu'il trouve égal à 0,4 D C⁺H⁻ ; il attribue ce changement au fait d'avoir négligé auparavant le terme dipolaire atomique du carbone. Coulson a calculé que le sens et la grandeur du moment de la liaison CH devaient être les mêmes pour tous les composés chimiques normaux (aliphatique, éthylénique ou aromatique), mais Gent ⁽⁶⁶⁾ infirme ce résultat en trouvant le signe C⁻H⁺ pour l'acétylène et voisin de 0 pour l'éthylène.

En 1947, A. Thorndike, A. J. Wells et E. B. Wilson ⁽⁶⁷⁾ ont trouvé expérimentalement par des travaux sur l'absorption infrarouge de C₂H₄ que l'on a $\mu = 0,37$ D C⁻H⁺, donc en contradiction avec Coulson ; B. et A. Pullman ⁽⁶⁸⁾ pensent qu'il ne résulte pas nécessairement que le moment accompagnant la vibration infrarouge soit identique au moment statique.

C. R. Mueller et H. Eyring ⁽⁶⁹⁾ ont fait un compromis entre le traitement de Coulson et un traitement S. C. F., et obtiennent $\mu = 0,23$ D C⁺H⁻.

H. Glazer et H. Reiss ⁽⁷⁰⁾ calculent le moment dipolaire de la liaison CH dans le méthane par la méthode de Thomas-Fermi ; ils aboutissent à une valeur assez extraordinaire de 10 D et en concluent que cette méthode ne donne des résultats raisonnables que dans le cas d'une molécule diatomique ou dans le calcul du moment dipolaire de toute une molécule, mais ne convient pas quand on veut le calculer pour une liaison seule, car la polarité d'une liaison est intimement associée au changement de la distribution électronique dans les atomes isolés et dans la molécule. Dans le cas d'une molécule diatomique, les atomes sont sphériquement symétriques et leurs centres de charges positives et négatives coïncident, tandis que dans une molécule polyatomique, les distributions initiales atomiques ne sont pas sphériquement symétriques ; il existe donc une polarité sur les atomes. Glazer et Reiss ont alors modifié leurs calculs en retranchant le moment atomique du carbone de celui de la liaison et obtiennent une meilleure valeur de μ égale à 2,8 D C⁺H⁻.

Par contre, dans des calculs plus récents, M. Krauss ⁽⁷¹⁾ traite le

⁽⁶⁵⁾ C. A. COULSON, *Trans. Far. Soc.*, 1942, **38**, 440.

⁽⁶⁶⁾ W. L. G. GENT, *Quart. Rev. London*, 1948, **2**, 383.

⁽⁶⁷⁾ A. THORNDIKE, A. J. WELLS et E. B. WILSON, *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 157.

⁽⁶⁸⁾ B. et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, éd., Paris, 1952.

⁽⁶⁹⁾ C. R. MUELLER et H. EYRING, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 193.

⁽⁷⁰⁾ H. GLAZER et H. REISS, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 937.

⁽⁷¹⁾ M. KRAUSS, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 1021.

groupement CH par la méthode S. C. F. et trouve un moment égal à 0,93 D C-H⁺.

De même, A. C. Hurley (⁷²), en améliorant la méthode de Moffitt par une correction de corrélation intra-atomique pour l'étude du groupement CH, trouve un moment dipolaire égal à 1,61 D C-H⁺, calculé en tenant compte du dipole atomique total sur chaque atome et du dipole covalent total (c'est-à-dire du moment de la distribution électronique par rapport au centre de la liaison), ce qui est en contradiction avec le signe donné par Coulson.

La valeur que nous avons obtenue 1,05 D C-H⁺ en tenant compte des termes dipolaires atomiques concorde avec celle de Hurley quant au signe tout en étant un peu plus faible. Il est difficile de conclure de la validité de ces résultats, puisque ce moment dipolaire n'est pas connu expérimentalement ; le seul qui ait été déterminé expérimentalement est celui de la liaison HF qui est de 1,91 D (⁷³) et pour lequel Hurley trouve une valeur de 2,35 D avec également le signe F-H⁺ ; ceci paraît donc être en faveur de la validité des résultats de Hurley et des nôtres pour l'éthylène.

Conclusion.

En conclusion, il résulte de cette étude critique que, du fait de l'introduction de tous les électrons dans le cadre de la méthode L. C. A. O.-S. C. F., les énergies de polarisation, de dissociation et les positions des états triplets sont sensibles aux approximations sur les intégrales ; il semble donc illusoire d'appliquer cette méthode à des molécules plus compliquées.

En revanche, les grandeurs non énergétiques, caractéristiques de l'état fondamental, moment dipolaire et répartition électronique, sont peu sensibles à cette source d'erreur.

De plus, pour les transitions singulet-singulet, la méthode n'est pas adaptée, malgré l'introduction de tous les électrons. Pour rendre compte des transitions, il semble qu'il faille corriger la méthode pour tenir compte d'une meilleure localisation des états covalents et ioniques, comme le montrent les bons résultats obtenus pour l'éthylène par Moffitt en particulier (colonne 7 du tableau VI).

Désirant poursuivre l'étude des chaînes polyéthyléniques conjuguées, il nous a paru intéressant de vérifier sur un homologue supérieur de l'éthylène la validité de la méthode de Moffitt.

(⁷²) A. C. HURLEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1958, A 248, 119.

(⁷³) N. HANNAY et C. SMYTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 171.

CHAPITRE II

Étude du butadiène par la méthode de Moffitt.

La méthode.

D'après Moffitt ⁽⁷⁴⁾, l'insuffisance des méthodes qui utilisent des produits antisymétrisés d'orbitales moléculaires construits sur des orbitales atomiques normales provient du fait qu'elles ne permettent pas de décrire correctement les énergies des états atomiques ou ioniques, si bien que, lorsqu'on fait tendre vers l'infini les distances interatomiques, les énergies calculées ne tendent pas vers la somme des énergies des ions ou des atomes isolés, d'où une mauvaise localisation des différents états énergétiques moléculaires les uns par rapport aux autres dans la mesure où les caractères ioniques de ces états sont différents les uns des autres. Pour pallier ces inconvénients, Moffitt a proposé un procédé dit des « atomes dans les molécules » qui essaye de représenter la molécule à partir des atomes la constituant, supposés d'abord placés à l'infini les uns des autres, en traitant leur interaction relative à leur approche mutuelle comme une perturbation.

Supposons que l'on connaisse les *fonctions d'ondes atomiques exactes* qui représentent chaque atome de la molécule supposé isolé des autres dans l'état de valence où il se trouve dans la molécule. L'état du système formé par l'ensemble de ces atomes, toujours infiniment séparés, est représentable par un produit antisymétrisé ψ des fonctions d'onde atomiques précédentes. Quand les atomes sont encore à l'infini, ces fonctions satisfont à :

$$(46) \quad H^0 \psi_A = W_A \psi_A$$

où H^0 est une simple somme d'hamiltoniens atomiques.

Comme on ne connaît pas les fonctions d'ondes atomiques exactes, on va procéder comme le fait la méthode des paires électroniques en écrivant toutes les formes covalentes et ioniques du système à chacune desquelles on peut faire correspondre une fonction ψ_A . On écrit que la fonction d'onde moléculaire (quand les atomes se sont rapprochés) est une combinaison linéaire des ψ_A et qu'elle correspond à un hamiltonien perturbé :

$$(47) \quad H = H_0 + V$$

⁽⁷⁴⁾ W. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **210**, 210, 224, 245 ; 1953, A **218**, 464, 486.

V traduisant l'interaction entre les atomes, ce terme étant nul pour $\varphi \rightarrow \infty$.

Moffitt a montré que les éléments de matrice de l'hamiltonien (47) pouvait se calculer par la formule :

$$(48) \quad H = \tilde{H} + \frac{1}{2} \{ T^{-1}(W - \tilde{W})T + [T^{-1}(W - \tilde{W})T]^+ \}$$

où $\tilde{H}$ est la matrice d'interaction des configurations obtenue par la méthode des orbitales moléculaires ⁽⁷⁵⁾, T la matrice de passage entre les fonctions d'onde ψ covalentes et ioniques de la méthode des paires et les configurations θ de la méthode des orbitales moléculaires, W l'énergie expérimentale des atomes isolés et $\tilde{W}$ la même énergie mais calculée comme la valeur asymptotique vers laquelle tend l'énergie des fonctions ψ quand on fait tendre vers l'infini les distances interatomiques.

1° Configurations θ . — Pour appliquer la correction de Moffitt, le choix des orbitales moléculaires de départ est indifférent. Pour des raisons de commodité, nous avons adopté les fonctions θ construites sur les orbitales S. C. F. calculées par Parr et Mulliken ⁽⁷⁶⁾.

En désignant par a, b, c, d les orbitales atomiques des électrons π sur les atomes A, B, C, D du butadiène, les orbitales S. C. F. pour la structure géométrique du s-trans butadiène indiquée sur la figure 2 sont :

$$(49) \quad \begin{cases} \Phi_1 = \alpha_1(a + d) + \beta_1(b + c) \\ \Phi_2 = \alpha_2(a - d) + \beta_2(b - c) \\ \Phi_3 = \alpha_3(a + d) + \beta_3(b + c) \\ \Phi_4 = \alpha_4(a - d) + \beta_4(b - c) \end{cases}$$

les coefficients α, β ayant les valeurs numériques suivantes :

$$(50) \quad \begin{cases} \alpha_1 = 0,3540 \\ \alpha_2 = 0,5081 \\ \alpha_3 = 0,6452 \\ \alpha_4 = 0,5343 \end{cases} \quad \begin{cases} \beta_1 = 0,4687 \\ \beta_2 = 0,4229 \\ \beta_3 = -0,4698 \\ \beta_4 = -0,7268 \end{cases}$$

Les configurations construites sur ces orbitales moléculaires ont pour fonction d'onde θ les produits antisymétrisés des orbitales moléculaires occupées.

La configuration fondamentale est un singulet qui appartient à la représentation A_g du groupe de symétrie C_{2h} de la molécule. Les singulets excités appartenant à la représentation A_g sont au nombre de 11, les 8 autres singulets étant de symétrie B_u . Les expressions

⁽⁷⁵⁾ A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 188.

⁽⁷⁶⁾ R. G. PARR et R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.

de leurs fonctions d'onde θ sont données dans les tableaux I et III de la référence ⁽⁷⁵⁾ avec celles des triplets correspondants.

2° Fonctions covalentes et ioniques de la méthode des paires. — Nous avons établi par le procédé de Slater ⁽⁷⁷⁾ les fonctions d'onde correspondant aux formes covalentes et ioniques dont les schémas sont indiqués sur le tableau VII donnant ces fonctions d'onde.

Aux formes covalentes correspondent 2 singulets et 3 triplets. Les fonctions de Slater pour les 2 singulets sont :

$$(51) \quad \begin{cases} \psi_I = N_I [\bar{a}b\bar{c}d - \bar{a}\bar{b}cd - \bar{a}b\bar{c}d + \bar{a}\bar{b}cd] \\ \psi_{II} = N_{II} [\bar{a}b\bar{c}d - \bar{a}\bar{b}cd - \bar{a}b\bar{c}d + \bar{a}\bar{b}cd] \end{cases} \quad \begin{array}{c} \text{Schéma} \\ \begin{array}{cccc} \underline{a} & \underline{b} & \underline{c} & d \\ a & \underline{b} & c & d \end{array} \end{array}$$

où $\bar{a}\bar{b}\bar{c}d$ est un produit antisymétrisé de spin-orbitales atomiques (la notation b ou $\bar{b}$ indique le spin α ou β) ; N_I et N_{II} étant les coefficients de normalisation.

Ces fonctions covalentes de la méthode des paires ψ_I et ψ_{II} ne sont pas orthogonales. Or, il est nécessaire de prendre des fonctions qui soient asymptotiquement orthogonales, afin d'avoir, quand on fait tendre vers l'infini les distances interatomiques, une matrice des énergies qui soit une matrice diagonale. Par une combinaison linéaire des deux fonctions ψ_I et ψ_{II} , on obtient les deux fonctions ψ_1 et ψ_2 orthogonales représentant les formes covalentes dans la représentation 1A_g .

On trouvera dans le tableau VII les expressions de ces fonctions d'onde.

Les orbitales atomiques n'étant pas orthogonales, les coefficients de normalisation ont été calculés en fonction des intégrales de recouvrement :

$$(52) \quad \begin{cases} S_{ab} = 0,278\ 54 \\ S_{bc} = 0,232\ 81 \end{cases} \quad \begin{cases} S_{ac} = 0,033\ 71 \\ S_{ad} = 0,002\ 18 \end{cases}$$

3° Matrice T. — Il s'agit maintenant, connaissant les fonctions d'onde θ et ψ , de calculer la matrice T qui, dans chaque symétrie, permet de passer d'un système à l'autre.

Pour cela, il est nécessaire de développer les fonctions d'onde θ en fonction des orbitales atomiques a, b, c, d , en utilisant les expressions des orbitales moléculaires $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4$ en fonction de ces orbitales atomiques (équation (49)). On retrouve dans le développe-

⁽⁷⁷⁾ J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1293.

TABLEAU VII

Fonctions d'onde ψ de la méthode des paires.

Singulets.

Symétrie A_g :

			Schéma
Ψ_1	$N_1 [2\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} + 2\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}]$	} covalentes	
Ψ_2	$N_2 [\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} + \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}]$		
Ψ_3	$N_3 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} - \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} + \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c}]$	} monoioniques	$\bar{+} \quad . \quad + \quad .$
Ψ_4	$N_4 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} - \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} + \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c}]$		$\bar{+} \quad . \quad . \quad +$
Ψ_5	$N_5 [\bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} + \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b}]$		$\bar{+} \quad + \quad . \quad .$
Ψ_6	$N_6 [\bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} + \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b}]$		$+ \quad \bar{+} \quad . \quad .$
Ψ_7	$N_7 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} - \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} + \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d}]$		$. \quad \bar{+} \quad . \quad +$
Ψ_8	$N_8 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} - \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} + \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d}]$		$. \quad \bar{+} \quad + \quad .$
Ψ_9	$N_9 [\bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{c}]$	} diioniques	$+ \quad \bar{+} \quad \bar{+} \quad +$
Ψ_{10}	$N_{10} [\bar{a}\bar{a}\bar{d}\bar{d}]$		$\bar{+} \quad + \quad + \quad \bar{+}$
Ψ_{11}	$N_{11} [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{b} + \bar{c}\bar{c}\bar{d}\bar{d}]$		$\bar{+} \quad . \quad + \quad +$
Ψ_{12}	$N_{12} [\bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{c} + \bar{b}\bar{b}\bar{d}\bar{d}]$		$\bar{+} \quad + \quad \bar{+} \quad +$

Symétrie B_u :

$M_1 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} - \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c} + \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c}]$	} monoioniques	$\bar{+} \quad . \quad + \quad .$
$M_2 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} - \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c} + \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c}]$		$\bar{+} \quad . \quad . \quad +$
$M_3 [\bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b} + \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b}]$		$\bar{+} \quad + \quad . \quad .$
$M_4 [\bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b} + \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b}]$		$+ \quad \bar{+} \quad . \quad .$
$M_5 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} - \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} - \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d} + \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d}]$		$. \quad \bar{+} \quad . \quad +$
$M_6 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} - \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d} + \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d}]$		$. \quad \bar{+} \quad + \quad .$
$M_7 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{b} - \bar{c}\bar{c}\bar{d}\bar{d}]$	} diioniques	$\bar{+} \quad \bar{+} \quad + \quad +$
$M_8 [\bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{c} - \bar{b}\bar{b}\bar{d}\bar{d}]$		$\bar{+} \quad + \quad \bar{+} \quad +$

Triplets.

Symétrie 3A_g :

		Schéma
$R_1 [\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}]$	covalentes	$\bar{+} \quad \bar{+} \quad \bar{+} \quad \bar{+}$
$R_2 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} + \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c}]$	} monoioniques	$\bar{+} \quad . \quad + \quad .$
$R_3 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} + \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c}]$		$\bar{+} \quad . \quad . \quad +$
$R_4 [\bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} + \bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b}]$		$\bar{+} \quad + \quad . \quad .$
$R_5 [\bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} + \bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b}]$		$+ \quad \bar{+} \quad . \quad .$
$R_6 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} + \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} - \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d}]$		$. \quad \bar{+} \quad . \quad +$
$R_7 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} + \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d}]$		$. \quad \bar{+} \quad + \quad .$

TABLEAU VII (suite).

Fonctions d'onde ψ de la méthode des paires.Symétrie 3B_u :

$T_1[\overline{abcd} - \overline{abcd}]$	} covalentes	.	—	.	—	.
$T_2[\overline{abcd} - \overline{abcd}]$		.	.	—	.	.
$T_3[\overline{aabd} + \overline{aabd} + \overline{ddac} + \overline{ddac}]$	} monoioniques	.	.	+	.	.
$T_4[\overline{aabc} + \overline{aabc} + \overline{ddbc} + \overline{ddbc}]$		.	.	.	.	+
$T_5[\overline{aacd} + \overline{aacd} + \overline{ddab} + \overline{ddab}]$		.	+	.	.	.
$T_6[\overline{bbcd} + \overline{bbcd} + \overline{ccab} + \overline{ccab}]$		+	.	.	.	.
$T_7[\overline{bbac} + \overline{bbac} + \overline{ccbd} + \overline{ccbd}]$		.	.	.	.	+
$T_8[\overline{bbad} + \overline{bbad} + \overline{ccad} + \overline{ccad}]$		.	.	+	.	.

ment des 6 les termes intervenant dans les fonctions ψ multipliés par des coefficients qui sont des fonctions des α et β et que nous pouvons donc traduire numériquement.

Ce développement des fonctions d'onde ψ est purement algébrique, mais très long. Les trois matrices de transformation dans chacune des symétries sont alors obtenues en faisant les quotients des coefficients en α et β par les coefficients de normalisation correspondants.

4° **Matrice W** — $\tilde{W}$. — W représente l'énergie empirique des formes entièrement dissociées. La forme entièrement dissociée, correspondant aux formules covalentes, est constituée de 4 atomes séparés dans l'état de valence correspondant à une hybridation sp^2 . Si l'on appelle W_{2p} l'énergie d'un électron $2p\pi$ sur un atome de carbone dans cet état de valence, l'énergie totale du système d'électrons π dans l'état hypothétique où les atomes sont infiniment séparés, sera $4W_{2p}$.

Dans le cas des formes monoioniques, l'énergie sera :

$$4W_{2p} + I - A$$

I étant le potentiel d'ionisation et A l'affinité électronique de l'atome neutre de carbone dans l'état de valence considéré ; et dans le cas des formes diioniques :

$$(53) \quad 2(2W_{2p} + I - A) = 4W_{2p} + 2(I - A).$$

$\tilde{W}$ représente la valeur asymptotique de l'énergie des formes ψ quand on fait tendre vers l'infini les distances interatomiques. Dans le cas des formes covalentes, cette énergie se réduit à $4W_{2p}$, pour les formes monoioniques, elle est égale à $4W_{2p} + (aa, aa)$ où (aa, aa)

est l'intégrale coulombienne monocentrique sur l'atome a , et pour les formes diioniques, elle est égale à $4W_{2p} + 2(aa, aa)$. On posera :

$$I - A = Q; \quad (aa, aa) = \tilde{Q}.$$

5° **Calcul de la correction a_{ij} .** — Soit a_{ij} l'élément correctif à ajouter aux éléments de la matrice H_{ij} de départ :

$$(54) \quad a_{ij} = \frac{1}{2} (\delta H_{ij} + \delta H_{ij}^+) = \frac{1}{2} (\delta H_{ij} + \delta H_{ji})$$

avec :

$$(55) \quad \delta H_{ij} = \sum_p (T^{-1})_{ip} (W - \tilde{W})_{pp} T_{pj}$$

ou, en posant $Q - \tilde{Q} = \delta Q$:

$$(56) \quad \delta H_{ij} = \delta Q \left[\sum_{\substack{q \\ \text{formes} \\ \text{monoioniques}}} (T^{-1})_{iq} T_{qj} + 2 \sum_{\substack{r \\ \text{formes} \\ \text{diioniques}}} (T^{-1})_{ir} T_{rj} \right].$$

La valeur de δQ pour le carbone a été donnée par Moffitt et Scanlan ⁽⁵⁴⁾ :

$$\delta Q = Q - \tilde{Q} = -0,1466 \text{ u. a.} = -6,34 \text{ eV.}$$

En ajoutant les a_{ij} aux termes de la matrice d'interaction de configuration obtenue dans chaque symétrie dans l'étude du butadiène self-consistant avec I. C. ⁽⁷⁵⁾, on aboutit aux matrices d'interaction de configuration après correction.

Nous n'avons considéré dans la symétrie A_{1g} que les 9 premières configurations comme dans le cas du calcul avec I. C., la formule de Brillouin ⁽⁷⁶⁾, ainsi que nous allons le voir plus loin, nous ayant indiqué que les trois configurations les plus hautes avaient un poids tout à fait négligeable. Les matrices d'interaction de configuration ont été résolues exactement dans le cas des symétries 1A_g et 1B_u . Il nous a paru intéressant, pour juger de la validité de la formule de Brillouin, de calculer les poids de chaque configuration par cette formule et de les confronter avec les valeurs exactes données par le calcul de l'interaction de configuration.

La formule de Brillouin, limitée à son premier terme, est de la forme :

$$(57) \quad c_i = - \frac{H_{1i}}{H_{ii} - H_{11}}$$

c_i représentant le coefficient de la configuration i ; la validité de

⁽⁷⁶⁾ L. BRILLOUIN, *La méthode du champ self-consistant*, Hermann, éd., Paris, 1933.

cette approximation avait déjà été vérifiée par M^{me} A. Pullman ⁽⁷⁵⁾ qui avait obtenu une concordance très satisfaisante entre les coefficients obtenus par cette formule approchée et ceux calculés par interaction des configurations.

Nous reproduisons dans les tableaux VIII, IX et X les valeurs des énergies avant et après correction de Moffitt, ainsi que les poids, calculés par la formule de Brillouin, et par résolution exacte. On peut voir que l'approximation de Brillouin donne un bon ordre de grandeur. C'est pourquoi, dans le cas des triplets B_n, nous nous sommes limitée à l'évaluation des poids par cette formule d'approximation,

TABLEAU VIII

¹A_g. Énergies et poids des configurations.

Configurations	<i>i</i>	H _{ii} avant C. M. (a) (en eV) (à 4W _{2p} près)	H _{ii} après C. M. (en eV)	$\frac{\bar{H}_{1i}}{\bar{H}_{ii} - \bar{H}_{11}} = c_i$	<i>c_i</i> normés	Poids (formule de Brillouin) en p. 100	Poids I. C. après C. M. (b)
E ₀	1	— 48,8	— 54,4	1	+ 0,96	92,7	96,4
E ₁ ¹³	2	— 38,7	— 46,0	— 0,048 5	— 0,05	0,2	0
E ₁ ²⁴	3	— 37,9	— 45,7	+ 0,049 0	+ 0,05	0,2	0,1
E ₂ ²³	4	— 37,3	— 43,2	— 0,125 1	— 0,12	1,5	0,5
E ₂ ¹³	5	— 31,6	— 38,3	+ 0,034 3	+ 0,03	0,1	0
E ₂ ¹²³⁴ (b)	6	— 30,7	— 38,1	— 0,065 9	— 0,06	0,4	0,1
E ₂ ²⁴	7	— 30,6	— 42,5	— 0,215 8	— 0,21	4,3	2,8
E ₂ ¹⁴	8	— 27,2	— 33,0	— 0,018 5	— 0,02	0	0
E ₂ ¹²³⁴ (a)	9	— 25,4	— 32,8	— 0,056 5	— 0,05	0,3	0
E ₃ ^{122, 344}	10	— 24,0	— 31,6	— 0,006 0	0,00	0	
E ₃ ^{112, 334}	11	— 23,8	— 32,4	— 0,043 9	— 0,04	0,2	
E ₄ ¹²³⁴	12	— 20,0	— 26,8	+ 0,027 7	+ 0,03	0,1	

(a) C. M. : correction de Moffitt.
(b) I. C. : interaction de configurations.

TABLEAU IX

¹B_u. Énergies et poids des configurations.

Configurations	<i>i</i>	H _{ii} avant C. M. (en eV) (à 4W _{2p} près)	H _{ii} après C. M. (en eV)	$\frac{\bar{H}_{1i}}{\bar{H}_{ii} - \bar{H}_{11}} = c_i$	<i>c_i</i> normés	Poids (formule de Brillouin) après C. M. p. 100	Poids I. C. après C. M.
E ₁ ²³	1	— 40,7	— 48,7	1	+ 0,93	86,0	91,3
E ₁ ¹⁴	2	— 36,3	— 44,4	+ 0,366 0	+ 0,34	11,5	7,6
E ₂ ¹²³³	3	— 31,4	— 39,3	— 0,105 2	— 0,10	1,0	0,3
E ₂ ²²³⁴	4	— 30,8	— 38,6	— 0,120 9	— 0,11	1,2	0,6
E ₃ ^{122, 334}	5	— 27,0	— 35,0	+ 0,038 7	+ 0,03	0,1	0
E ₂ ¹¹³⁴	6	— 26,2	— 34,0	+ 0,010 0	0	0	0
E ₂ ¹²⁴⁴	7	— 25,8	— 33,7	+ 0,006 5	0	0	0
E ₃ ^{112, 344}	8	— 21,2	— 29,2	+ 0,029 1	+ 0,03	0,1	0,1

TABLEAU X

³B_u. Énergies et poids des configurations.

Configurations	<i>i</i>	H _{ii} avant C. M. (en eV) (à 4W _{2p} près)	H _{ii} après C. M. (en eV)	$\frac{\bar{H}_{1i}}{\bar{H}_{ii} - \bar{H}_{11}} = c_i$	<i>c_i</i> normés	Poids (formule de Brillouin) après C. M. p. 100
E ₁ ²³	1	— 45,8	— 50,4	1	+ 0,92	84,5
E ₁ ¹⁴	2	— 40,0	— 44,6	+ 0,320 7	+ 0,29	8,7
E ₂ ¹²³³	3	— 38,3	— 43,1	— 0,254 1	— 0,23	5,4
E ₂ ²²³⁴	4	— 37,8	— 42,7	— 0,119 8	— 0,11	1,2
E ₂ ¹¹³⁴	5	— 33,2	— 38,1	— 0,011 9	— 0,01	0
E ₂ ¹²⁴⁴	6	— 32,7	— 37,5	— 0,007 7	0	0
E ₃ ^{122, 334}	7	— 30,7	— 35,3	— 0,023 1	— 0,02	0
E ₃ ^{112, 344}	8	— 26,3	— 30,9	+ 0,029 1	+ 0,03	0

le calcul exact demandant un temps considérable et notre intérêt se portant davantage sur la valeur de la transition singulet-singulet qui peut être comparée à une grandeur expérimentale connue.

Résultats.

Les tableaux VIII, IX et X donnent les énergies des différentes configurations 1A_g , 1B_u et 3B_u (en eV à $4W_{2p}$ près).

La première colonne rappelle les valeurs des énergies obtenues par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées en utilisant les coefficients self-consistants (⁷⁵) sans interaction de configuration (S. C. F.). La deuxième colonne donne les valeurs obtenues après correction de Moffitt.

On constate que cette correction de Moffitt abaisse les énergies des configurations dans toutes les symétries et en conserve l'ordre, sauf dans le cas des singulets 1A_g où il se produit toutefois deux inversions.

L'énergie de l'état fondamental est abaissée de 5,6 eV, celui du plus bas singulet B_u de 8 eV. Les triplets sont en moyenne moins abaissés que les singulets correspondants.

Le premier singulet excité appartient à la symétrie B_u et correspond à l'excitation d'un électron des configurations E_0 à E_1^{23} . Le deuxième singulet excité appartient à la symétrie 1A_g et correspond au passage de E_0 à E_1^{13} . Le calcul des grandeurs des transitions électroniques donne :

$$\begin{array}{ll} N \rightarrow V_1 = 5,7 \text{ eV} & \text{Valeur expérimentale} = 6,0 \\ N \rightarrow V_2 = 8,4 \text{ eV} & \text{»} = 7,2. \end{array}$$

Séparation singulet-triplet = 1,7 eV.

Si on compare aux valeurs obtenues avant correction (colonne 2 du tableau XI), on voit que la correction de Moffitt améliore très

TABLEAU XI

Energies de transitions en eV.

	(1) Config. S. C. F.	(2) S. C. F. avec I. C.	(3) Config. S. C. F. après C. M.	(4) I. C. après C. M.	(5) Exp.
$N \rightarrow V_1$	8,1	9,6	5,7	5,7	6,0
$N \rightarrow V_2$	10,1	7,1	8,4	6,4	7,2

nettement les valeurs des transitions. La transition $N \rightarrow V_2$ paraît nécessiter toutefois l'introduction de l'interaction de configuration. Quant à la séparation singulet-triplet, elle est très améliorée, puisqu'elle était auparavant égale à 5,1 eV.

Les matrices d'interaction de configuration ont été calculées pour les 9 premiers singulets A_g et pour toutes les configurations des singulets B_u . Les valeurs propres sont données dans le tableau XII (dernière colonne). On voit que l'abaissement de l'état fondamental est de 0,7 eV.

La transition $N \rightarrow V_1 = 5,7$ eV n'est pas modifiée ;

La transition $N \rightarrow V_2 = 6,4$ eV est améliorée.

Les poids de chaque configuration que nous avons obtenus après résolution des matrices sont reproduits dans ce même tableau, la première colonne rappelant les poids obtenus dans le calcul d'interaction de configuration avant correction de Moffitt, la deuxième colonne ceux que nous a donnés l'interaction de configuration après correction de Moffitt.

Pour les triplets B_u , la matrice d'interaction de configuration n'a pas été résolue ; on s'est borné à évaluer les poids par la formule de Brillouin pour les raisons que nous avons exposées plus haut.

On constate que l'interaction a diminué, après correction, pour les singulets A_g et les triplets B_u , mais a augmenté légèrement (de 5,2 p. 100 à 8,7 p. 100) pour les singulets B_u qui comportent le premier singulet excité ; le poids de la deuxième configuration, après correction, est tout à fait prépondérant alors qu'il était nul auparavant. Les triplets B_u montrent une diminution de l'interaction de 29 à 15,5 p. 100 et les singulets A_g de 13,4 à 4,5 p. 100.

Dans l'ensemble, les configurations importantes ne sont plus les mêmes qu'avant la correction.

Intensité des transitions spectrales. — Nous avons calculé l'intensité de la transition $N \rightarrow V_1$ d'une part à l'aide de l'opérateur de longueur dipolaire, d'autre part à l'aide de l'opérateur vitesse dipolaire. Ces deux valeurs devraient coïncider si l'on avait obtenu les fonctions d'onde exactes du problème. Il est donc intéressant de faire le calcul par ces deux voies différentes afin de se rendre compte de la validité des fonctions d'onde calculées.

Cette intensité f_l obtenue à l'aide de l'opérateur de longueur dipolaire est donnée par ⁽⁷⁹⁾ :

$$(58) \quad f_l = 1,085 \cdot 10^{-5} \nu Q_l^2$$

(Q_l en Å, ν en cm^{-1}) pour les transitions entre niveaux non dégénérés.

⁽⁷⁹⁾ R. S. MULLIKEN et C. A. RIEKE, *Rep. Prog. Phys.*, 1941, 8, 231.

TABLEAU XII

Configurations	Poids I. C. avant C. M. (a) en p. 100	Poids après C. M. et I. C.	Energie S. C. F.-I. C. avant C. M. (b)	Energie après C. M. et I. C.
Singulets 1A_g				
E_0	86,6	96,4	— 51,0	— 55,1
E_1^{13}	0	0	— 43,9	— 48,7
E_1^{24}	0	0,1	— 40,2	— 45,8
E_2^{23}	5	0,5	— 37,6	— 44,6
E_2^{13}	0,8	0	— 35,5	— 43,3
$E_2^{1234} (b)$	0,2	0,1	— 35,5	— 38,2
E_2^{24}	0,8	2,8	— 34,4	— 36,6
E_2^{14}	1	0	— 16,0	— 35,8
$E_2^{1234} (a)$	5,5	0	— 14,3	— 25,5
Singulets 1B_u				
E_1^{23}	94,8	91,3	— 41,4	— 49,4
E_1^{14}	0	7,6	— 37,5	— 44,2
E_2^{1233}	1	0,3	— 36,3	— 43,3
E_2^{2234}	2,1	0,6	— 32,4	— 38,2
$E_3^{122, 334}$	0,9	0	— 30,2	— 37,2
E_2^{1134}	0,1	0	— 27,1	— 35,2
E_2^{1244}	0,2	0	— 21,6	— 30,5
$E_3^{112, 344}$	0,9	0,1	— 13,2	— 25,1

Configurations	Poids (c) avant C. M.	Poids (c) après C. M.
Triplets 3B_u		
E_1^{23}	71	84,5
E_1^{14}	24,2	8,7
E_2^{1233}	0,7	5,4
E_2^{2234}	2,2	1,2
E_2^{1134}	0	0
E_2^{1244}	0	0
$E_3^{122, 334}$	1,3	0
$E_3^{112, 344}$	0,6	0

(a) C. M. : correction de Moffitt.

(b) I. C. : interaction de configurations. Toutes les énergies sont en eV à $4W_{2p}$ près.

(c) Poids calculés par la formule de Brillouin.

Q_l représente le vecteur moment de transition entre deux états ψ_A et ψ_B , soit $\vec{Q}_{AB}$ ce moment :

$$(59) \quad \vec{Q}_{AB} = \int \psi_A \sum_{\mu} \vec{p}_{\mu} \psi_B,$$

la sommation portant sur tous les électrons μ ; on trouve :

$$Q_{AB}^2 = 2,1722 \quad \nu(N \rightarrow V_1) = 5,7 \text{ eV} \\ = 45\,985 \text{ cm}^{-1}$$

et :

$$(60) \quad f_1 = 1,085 \cdot 10^{-5} \nu Q_{AB}^2 = 1,08.$$

Si l'on passe par l'intermédiaire de l'opérateur vitesse dipolaire, l'intensité de la transition f_{ν} est donnée par ⁽⁸⁰⁾ :

$$(61) \quad f_{\nu} = \frac{1}{\nu} \cdot 1,463 \cdot 10^5 Q^2(\nu)$$

(ν en cm^{-1} , $Q(\nu)$ en u. a.), avec :

$$(62) \quad Q(\nu) = \int \psi_A^* \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \psi_B d\tau.$$

On trouve :

$$(63) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q^2(\nu) = 0,1980 \\ f_{\nu} = \frac{1,463}{45\,985} 10^5 Q^2(\nu) = 0,63. \end{array} \right.$$

Le tableau XIII permet de comparer les valeurs de f_l et f_{ν} obtenues après correction de Moffitt avec celles obtenues précédemment (méthode S. C. F. et méthode S. C. F. avec interaction de configuration).

TABLEAU XIII

Intensité de la transition $N \rightarrow V_1$.

	f_l	f_{ν}
S. C. F.	1,42	0,38
S. C. F.-I. C.	0,82	0,47
S. C. F.-I. C. avec C. M.	1,08	0,63

⁽⁸⁰⁾ H. SHULL, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1095.

Toutes ces valeurs ont été obtenues avec la valeur de la fréquence ν théorique. La valeur expérimentale étant $f_{\text{exp}} = 0,53$ ⁽⁷⁹⁾, on constate que les valeurs obtenues après correction de Moffitt sont loin d'être satisfaisantes ; l'opérateur vitesse dipolaire conduit dans les trois cas à une meilleure valeur que l'opérateur longueur, ce que l'on peut également constater dans le cas de l'éthylène : dans cette molécule, calculée avec correction de Moffitt, le rapport f_v/f_l est égal à 0,6. On est encore loin de la concordance entre f_r et f_l , ce qui indique que les fonctions d'onde obtenues par ces différentes méthodes sont loin d'être dans tout l'espace les fonctions d'onde exactes du problème.

Calcul des charges électroniques. — Les charges électroniques, après correction de Moffitt et interaction des configurations, ont été calculées dans l'état fondamental 1A_g par la formule ⁽⁸¹⁾ :

$$(64) \quad q_r = \sum_P \gamma_P^2 q_r^P + \sum_{P \neq Q} \sum_Q \gamma_P \gamma_Q q_r^{PQ}$$

où γ_P et γ_Q désignent les coefficients de chaque configuration P et Q, q_r la charge de l'atome r dans la configuration P :

$$(65) \quad q_r^P = \sum_r c_{ir}^2 + \sum_i \sum_{s \neq r} c_{ir} c_{is} S_{rs},$$

et q_r^{PQ} est le coefficient de $\vec{\rho}_r$ dans le développement de l'expression du moment de transition de la configuration P à la configuration Q :

$$(66) \quad q_r^{PQ} = c_r d_r + \sum_{s \neq r} \frac{c_r d_s + c_s d_r}{2} S_{rs},$$

c et d représentant les coefficients respectivement dans P et Q de l'orbitale qui change quand on passe de la configuration P à la configuration Q. Il n'y a de q_r^{QP} que si les configurations P et Q ne diffèrent que par une orbitale.

On obtient :

$$\begin{aligned} q_A &= 0,9684 - 0,0308 = 0,9376 \\ q_B &= 1,0312 + 0,0308 = 1,0620. \end{aligned}$$

Si on compare ces valeurs à celles obtenues avec les orbitales S. C. F., puis avec interaction de configuration (tableau XIV), on constate que la polarité est très augmentée après correction de Moffitt et interaction des configurations.

Cette exagération de la polarité semble être une caractéristique générale de la méthode de Moffitt et son défaut essentiel.

⁽⁸¹⁾ R. DAUDEL et A. LAFORGUE, C. R. Ac. Sc., 1951, **233**, 623.

TABLEAU XIV

Charges.

	S. C. F.	S. C. F.-I. C.	S. C. F. avec C. M. + I. C.
q_A	0,975	0,986	0,938
q_B	1,025	1,014	1,062

Il est probable que ce défaut provient du fait que cette méthode néglige une partie de la répulsion électronique, de la « corrélation » entre les électrons, comme tous les procédés qui permettent à deux électrons couplés d'occuper la même orbitale ⁽⁸²⁾. Malheureusement, l'introduction d'une correction supplémentaire de corrélation, bien que faisable, rend les calculs très lourds et n'est pratiquement pas maniable pour une molécule polyatomique qui ne présente pas une symétrie très élevée.

Conclusion.

En conclusion, on constate que le calcul perfectionné de la structure moléculaire, après avoir suscité de grands espoirs, surtout avec l'avènement des machines électroniques, est décevant dans la mesure où il nécessite malgré tout l'introduction de correctifs empiriques ou d'hypothèses simplificatrices tout en s'alourdissant considérablement dès que la molécule se complique tant soit peu. C'est pourquoi, parallèlement aux recherches pour améliorer constamment les méthodes de calcul perfectionnées, ces dernières années ont vu se développer quelques procédés *semi-empiriques* dont le principe est d'insérer dans un cadre simplifié les principes essentiels des méthodes perfectionnées éprouvées, en introduisant dans le calcul des paramètres que l'on peut ajuster au mieux en calculant les propriétés connues de molécules simples, et d'appliquer ensuite le procédé ainsi déterminé à des molécules plus complexes. La principale et la plus fructueuse de ces méthodes de travail est l'approximation dite de Pariser et Parr ⁽⁸⁵⁾ qui est fondamentalement de même principe que la méthode de Moffitt et en conserve les avantages dans le domaine spectroscopique, tout en évitant l'erreur sur les charges et en ayant le gros avantage d'être applicable à des molécules très grandes.

Nous verrons au chapitre suivant une application de ce procédé au calcul de la structure du rétinène.

⁽⁸²⁾ A. C. HURLEY, *Proc. Phys. Soc.*, 1956, A 69, 49.

CHAPITRE III

Étude de la structure électronique des isomères géométriques du rétinène en relation avec le problème des pigments visuels.

Le rétinène et les pigments visuels.

Le phénomène de la vision dont on ignore le mécanisme exact est initié par l'action de la lumière sur les bâtonnets et les cônes de la rétine. Ces éléments contiennent des pigments photosensibles qui sont des chromoprotéines mettant en jeu la combinaison d'une protéine, l'*opsine*, et d'une molécule à chaîne polyéthylénique qui peut être soit le rétinène₁, soit le rétinène₂ (fig. 3) selon le pigment considéré. On connaît actuellement quatre pigments de cette sorte qui diffèrent par le rétinène mis en jeu et par la protéine. Selon que le pigment se trouve dans les cônes ou les bâtonnets, il met en jeu une opsine différente et chaque opsine pouvant être liée soit au rétinène₁, soit au rétinène₂, on trouve dans la nature quatre pigments visuels. Le plus étudié expérimentalement de ces pigments est la *rhodopsine* qui met en jeu la scotopsine ou protéine des bâtonnets et le rétinène₁, et qui est le « pourpre rétinien » des vertébrés terrestres et marins ainsi que des céphalopodes ⁽⁸³⁾ ⁽⁸⁴⁾.

L'élucidation de la structure de la rhodopsine et du mécanisme d'action de la lumière sur ce pigment est étroitement liée au fait ⁽⁸⁴⁾ que, comme toutes les molécules éthyléniques, le rétinène peut exister sous plusieurs formes différentes. En effet, on sait qu'un éthylène substitué $R_1CH = CHR_2$ peut exister sous deux formes appelées *trans* ou *cis* selon que R_1 et R_2 se trouvent de part et d'autre ou de même côté de la double liaison.

Quand une molécule possède plusieurs doubles liaisons, le nombre de tels isomères croît rapidement. Dans une molécule comme le rétinène, les liaisons autour desquelles peut avoir lieu l'isomérisation sont les liaisons 9-10, 11-12 et 13-14 (la rotation autour de la liaison 7-8 est exclue à cause de l'encombrement dû au groupe gem-

⁽⁸³⁾ H. J. A. DARTNALL, *The visual pigments*, London, Methuen, 1955 ; R. A. MORRISON et G. A. J. PITT, *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoff*, Vienne, 1957, XIV, 245.

⁽⁸⁴⁾ G. WALD et R. HUBBARD, *The Enzymes*, 2th Ed., Acad. Press, New York and London, 1960, p. 369.

diméthyle en 1). En fait, on a pu isoler six isomères géométriques de cette molécule (voir fig. 5) dont la nomenclature est indiquée dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Liaison autour de laquelle se fait l'isomérisation	Notation	Nom ⁽⁸⁴⁾
9-10	9- <i>cis</i>	All- <i>trans</i>
11-12	11- <i>cis</i>	iso- <i>a</i>
13-14	13- <i>cis</i>	néo- <i>b</i>
9-10, 13-14	9, 13-di- <i>cis</i>	néo- <i>a</i>
11-12, 13-14	11, 13-di- <i>cis</i>	iso- <i>b</i>
		néo- <i>c</i>

On a pu montrer que dans la rhodopsine, le chromophore lié à l'opsine était le rétinène néo-*b* ⁽⁸⁵⁾. Lorsque l'on fait agir la lumière sur la rhodopsine, on voit une décoloration progressive (« bleaching ») qui aboutit à la séparation en rétinène + opsine. On a pu montrer que cette photodécomposition passe par des étapes intermédiaires, la lumi- et la méta-rhodopsine, corps dans lesquels le rétinène, *encore lié à l'opsine*, se trouve sous la forme entièrement *trans* (all-*trans*). Il y a donc au sein du pigment une photo-isomérisation du rétinène de néo-*b* en all-*trans*. Dans le produit final de photodécomposition, la liaison rétinène-opsine se casse et l'on obtient de l'opsine et du rétinène all-*trans*. A partir de ces derniers, il se produit, dans le phénomène de la vision, une régénération de la rhodopsine qui a lieu dans l'obscurité.

On a essayé de reproduire par synthèse cette régénération de la rhodopsine et on a constaté qu'il était impossible de régénérer de la rhodopsine à partir du rétinène all-*trans*. Pour aboutir à cette rhodopsine, il fallait d'abord isomériser le rétinène all-*trans* en néo-*b* ⁽⁸⁶⁾, après quoi il se liait à l'opsine sous certaines conditions.

Mais par isomérisation du rétinène all-*trans*, on obtient non seulement du néo-*b* mais un mélange des différents isomères précédemment définis.

Parmi ces isomères, un seul, l'iso-*a* rétinène, est capable de se lier à l'opsine pour former un pigment, l'iso-rhodopsine, dont les propriétés sont très voisines de celles de la rhodopsine, mais qui n'a

⁽⁸⁵⁾ W. OROSHNIK, P. K. BROWN, R. HUBBARD et G. WALD, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1956, **42**, 578.

⁽⁸⁶⁾ R. HUBBARD, *J. Gen. Phys.*, 1955-1956, **39**, 935.

jamais été trouvé dans la nature. Aucun des trois autres isomères ne peut entrer en combinaison avec l'opsine ⁽⁸⁷⁾.

Nous classerons donc ces isomères en deux catégories, les isomères que nous appellerons *actifs*, c'est-à-dire pouvant se combiner ou exister en combinaison avec l'opsine, *néo-b*, *iso-a* et *all-trans*, et les isomères *inactifs*, c'est-à-dire ne se combinant pas avec l'opsine, *néo-a*, *néo-c* et *iso-b*.

Il est possible que cette étroite stéréospécificité de la liaison du rétinène à l'opsine ne mette en jeu que les exigences purement géométriques de la protéine pour son attachement au chromophore. Toutefois, il nous a semblé intéressant de rechercher s'il existait entre les différents isomères des différences de structure électronique qui pourraient éventuellement intervenir dans leur comportement vis-à-vis de l'opsine.

La méthode de calcul.

Pour cette étude, nous avons adopté le procédé de Pariser et Parr ⁽⁵⁵⁾ introduit dans un schéma self-consistant, procédé qui, comme nous l'avons vu à la fin du précédent chapitre, joint aux avantages de la méthode des atomes dans les molécules celui d'une maniabilité relative et n'en présente pas les inconvénients. Son principe est le suivant :

Seuls les électrons π sont considérés, dans le champ d'un squelette moléculaire conforme à la géométrie de la molécule.

L'équation générale de la méthode self-consistante :

$$|L_{pq} - ES_{pq}| = 0$$

est résolue par itérations successives après avoir été simplifiée et améliorée de la façon suivante :

La correction de Moffitt est introduite en adoptant pour les intégrales monocentriques (pp , pp) la valeur empirique $I - A$ au lieu de la valeur trop grande donnée par les fonctions de Slater.

Les intégrales (pp , qq) sont modifiées pour les petites distances de manière à ce que la courbe (pp , qq) = $f(r)$ coupe l'axe des ordonnées au point (pp , pp) = $I - A$.

Le recouvrement différentiel $\chi_p \chi_q$ est supposé nul. Ceci permet d'annuler un grand nombre de termes dans les équations.

Enfin, les intégrales de squelette, I_{pq} , définies au chapitre I^{er}, sont supposées nulles pour les atomes non adjacents et posées égales à un paramètre empirique β_{pq} pour les atomes adjacents ; β_{pq} dépendra

⁽⁸⁷⁾ R. HUBBARD et G. WALD, *J. Gen. Phys.*, 1952, **36**, 269.

du type et de la longueur de la liaison pq ainsi que des atomes p et q , mais ne dépendra pas des liaisons et des atomes voisins, et pourra donc être transporté d'une molécule à l'autre. Ces intégrales de résonance β_{pq} sont considérées comme des quantités empiriques de base et sont déterminées par Pariser et Parr de façon à obtenir la valeur expérimentale de l'état excité singulet le plus bas dans des molécules simples.

De plus, les intégrales I_{pp} sont données par l'expression ⁽⁸⁸⁾ :

$$(67) \quad \alpha_p = U_{pp} - \sum_{q \neq p} (pp, qq)$$

où U_{pp} est une caractéristique de l'atome p , en général déterminé de manière à fournir des potentiels d'ionisation satisfaisants pour des molécules simples.

L'introduction de ces données empiriques ne doit pas jeter de discrédit sur les résultats de la méthode. En effet, son but n'est pas le calcul *a priori* de la structure d'une molécule, mais l'étude comparative d'une série de substances apparentées, généralement homologues supérieurs d'une série dont les premiers termes ont servi à déterminer les paramètres de base. Elle est particulièrement adaptée au problème qui nous intéresse ici.

En ce qui concerne les intégrales (pp, pp) , nous avons utilisé les valeurs déterminées par Sidman ⁽⁸⁸⁾ dans son étude du groupe carbonyle pour l'intégrale coulombienne centrée sur l'oxygène, ainsi que celle qu'il donne pour le carbone par raison d'homogénéité (10,842 eV).

Pour les intégrales (pp, qq) , nous avons utilisé les fonctions de Sidman jusqu'à $r = 5 \text{ \AA}$. Pour $r > 5 \text{ \AA}$, il est nécessaire d'utiliser la formule complète donnée par l'approximation des sphères uniformément chargées sans simplification ⁽⁵⁵⁾. Les β_{pq} ont été calculés par l'équation corrigée de Pariser et Parr :

$$(68) \quad \beta(r) = -2\,518e^{-5,007r} \text{ eV.}$$

Pour la liaison $C = O$, nous avons adopté comme Sidman la valeur $-3,00 \text{ eV}$ proposée par Parr et Parks ⁽⁸⁹⁾ dans leur calcul du formaldéhyde $HCHO$.

Pour les U_{pp} , nous avons adopté les valeurs $U_{cc} = -9,50 \text{ eV}$ et $U_{oo} = -13,0 \text{ eV}$ déterminées ⁽⁸⁸⁾ de façon à reproduire les potentiels d'ionisation d'électron π de l'éthylène et du formaldéhyde.

Enfin, pour effectuer le calcul, il est nécessaire soit de connaître, soit d'évaluer les distances interatomiques.

⁽⁸⁸⁾ J. W. SIDMAN, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 429.

⁽⁸⁹⁾ J. M. PARKS, *Ph. D. Thesis*, Carnegie Institute of Technology, 1956.

Nous avons supposé que la liaison double 5-6 du rétinène est *trans* par rapport à la chaîne latérale (configuration *s-trans* de la liaison simple 6-7). Les auteurs l'écrivent indifféremment *cis* ou *trans*, et il semble que personne n'ait cherché à déterminer cette configuration. Nous nous sommes toutefois basée, pour adopter cette configuration *trans*, sur les travaux de E. L. Eichhorn et C. H. MacGillavry⁽⁹⁰⁾ qui ont étudié la structure cristalline de l'acide β -ionylidène crotonique (fig. 4) dont l'isomère *trans* a des propriétés analogues à celles de la vitamine A. D'autre part, dans la synthèse de la vitamine A par Arens et Van Dorp⁽⁹¹⁾, c'est cet isomère *all-trans* de l'acide β -ionylidène crotonique qui conduit à la vitamine A. Il y a donc une forte probabilité pour que la structure géométrique de cet acide soit analogue ou tout au moins très voisine de celle de la vitamine A, et donc du rétinène. L'analyse cristallographique de Eichhorn et MacGillavry donne les longueurs des liaisons ainsi que les angles. On constate que la chaîne s'étire au voisinage du cycle, ce qui est dû probablement à l'empêchement stérique provoqué par les deux groupements méthyles en 1. Sur la chaîne éthylénique, nous avons adopté une moyenne de leurs valeurs qui sont très voisines les unes des autres, soit :

$$\begin{array}{ll} 1,47 \text{ \AA} & \text{pour les liaisons simples} \\ 1,34 \text{ \AA} & \text{» doubles,} \end{array}$$

et au voisinage du cycle :

$$\begin{array}{llll} \text{liaison } 5 = 6. & . & . & 1,33 \text{ \AA} \\ \text{» } 6 - 7. & . & . & 1,50 \text{ \AA} \\ \text{» } 7 = 8. & . & . & 1,31 \text{ \AA} \end{array}$$

avec l'angle en 7 égal à 130° . Ces valeurs au voisinage du cycle sont celles que donne l'analyse cristallographique.

Pour les angles autres que 7, nous avons adopté la moyenne de 120° dont en réalité ils ne s'écartent que très faiblement.

Pour la distance $C = O$, l'analyse donne $1,24 \text{ \AA}$. Mais c'est ici un acide ; quand on passe d'un acide à un aldéhyde, la liaison $C = O$ diminue légèrement et on trouve en moyenne une distance de $1,22 \text{ \AA}$ ⁽⁹²⁾, valeur que nous avons adoptée.

L'analyse cristallographique a montré un phénomène assez surprenant : la liaison $C = O$ dans cet acide β -ionylidène crotonique est en position *cis* par rapport à la chaîne conjuguée. Nous avons toutefois adopté dans le rétinène une position *trans* de cette double liai-

⁽⁹⁰⁾ E. L. EICHORN et C. H. MACGILLAVRY, *Acta Crystal.*, 1959, **12**, 872.

⁽⁹¹⁾ J. F. ARENS et D. A. VAN DORP, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1946, **65**, 338.

⁽⁹²⁾ *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, London, The Chemical Soc. Burlington House W. A., 1958.

son $C = O$ en raison de l'empêchement stérique que doit probablement provoquer le groupe méthyle en 13, empêchement qui ne peut exister dans l'acide crotonique ci-dessus étudié.

Nous n'avons pas tenu compte des groupements méthyles placés sur la chaîne conjuguée, en raison des difficultés techniques que cela introduisait dans la manipulation des calculs, ce qui se justifie par le fait que nous n'étudions que les différences entre ces isomères qui portent tous les mêmes substituants. Le calcul self-consistant a été effectué sur machine électronique par la méthode de MacWeeny (⁹³).

Résultats.

On trouvera sur la figure 5 les diagrammes moléculaires donnant les charges et les indices de liaison.

On constate que la répartition des indices de liaison est pratiquement la même dans tous les isomères.

D'autre part, il est intéressant de constater que la liaison « double » qui possède le plus petit indice est la liaison 11-12. Or, comme il a été récemment démontré (⁹⁴), il existe un parallélisme entre la grandeur des indices de liaison et les énergies d'activation pour l'isomérisation autour de ces liaisons. Notre résultat semble donc indiquer que l'isomère 11-*cis* devrait être plus facile à former à partir du all-*trans* que n'importe lequel des autres isomères. Or, c'est effectivement ce que l'expérience confirme (⁹⁵) malgré le fait que l'isomère 11-*cis* ait été considéré pendant très longtemps comme improbable à cause de l'interférence qu'il mettrait en jeu entre le méthyle en 13 et l'hydrogène en position 10. Une labilité intrinsèque de la liaison 11-12 contribuerait à expliquer que l'isomérisation se fasse, malgré tout, facilement.

En ce qui concerne les charges, comme on pouvait s'y attendre, les différences entre les isomères sont faibles. Toutefois, un phénomène curieux mérite d'être souligné : alors que les trois isomères inactifs vis-à-vis de l'opsine (néo-*a*, néo-*c* et iso-*b*) présentent, comme on peut s'y attendre dans une chaîne polyéthylénique de ce type, une alternance régulière des charges nettes positives et négatives sur les atomes de carbone, au contraire dans les trois isomères actifs cette alternance est rompue par le sommet 12 qui est chargé positivement, de sorte que l'on a en 11, 12 et 13 trois sommets consécutifs positivement chargés.

(⁹³) MACWEENY, *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A **237**, 355 ; M. HULIN, Dipl. d'Études Sup. Fac. des Sc. de l'Univ. de Paris, 2^e thèse, 1958.

(⁹⁴) A. et B. PULLMAN, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* (sous presse).

(⁹⁵) R. HUBBARD, *J. A. C. S.*, 1956, **78**, 4662.

En ce qui concerne les charges sur l'oxygène terminal, on constate qu'elles sont les mêmes pour tous les isomères. Or, il semble bien établi expérimentalement ⁽⁹⁶⁾ que la liaison principale qui s'établit entre le rétinène et l'opsine fait intervenir l'oxygène du groupe aldéhyde, lequel se condenserait avec un groupe aminé de la protéine pour former une base de Schiff.

Comme les atomes terminaux des différents isomères ne se différencient pas au point de vue de leurs charges, il nous a paru intéressant de calculer une autre caractéristique de ces atomes, à savoir le potentiel d'ionisation de leur doublet libre qui est donné par la formule ⁽⁹⁷⁾ :

$$(69) \quad I_d = C^{te} + \sum_{p \neq d} Q_p(dd, pp)$$

Q_p : charge nette en électrons π de l'atome p ,

(dd, pp) : intégrale coulombienne entre l'électron d du doublet et l'électron π de l'atome p (On a sensiblement $(dd, pp) = (qq, pp)$).

La première colonne du tableau XVI donne les valeurs de $\sum_p Q_p(dd, pp)$ en eV (la constante étant positive, I_d varie en sens inverse de cette somme).

TABLEAU XVI

*Énergies (en eV) de l'orbitale du doublet libre,
de la plus haute orbitale occupée
et de la plus basse libre des électrons π .*

	$\sum_p Q_p(dd, pp)$	p. h. o. o.	p. b. o. l.
Alla-trans	— 1,02	— 9,40	0,90
néo-b	— 1,02	— 9,40	0,90
iso-a	— 1,02	— 9,40	0,90
néo-a	— 1,04	— 9,43	0,88
néo-c	— 1,04	— 9,43	0,88
iso-b	— 1,04	— 9,43	0,88

Il est intéressant de constater qu'ici encore, les trois isomères actifs se différencient légèrement des trois isomères inactifs, le doublet libre de leur atome terminal étant légèrement moins ionisable.

⁽⁹⁶⁾ G. A. J. PITT, F. D. COLLINS, R. A. MORTON et P. STOK, *Biochem. Journ.*, 1955, **59**, 122.

⁽⁹⁷⁾ T. NAKAJIMA et A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 793.

Les colonnes 2 et 3 rassemblent les énergies de la plus haute orbitale occupée et celle de la plus basse orbitale libre des différents isomères telles que les donne le calcul S. C. F. simplifié par le procédé de Pariser et Parr. Ici encore, il y a une séparation faible mais nette en isomères inactifs et isomères actifs, ces derniers possédant une p. h. o. o. et une p. b. o. l. plus élevées que les premiers, ce qui indiquerait un pouvoir donneur d'électrons plus grand pour les substances actives que pour les inactives et en revanche un moins grand pouvoir accepteur ⁽⁹⁸⁾.

Enfin, le calcul ne permet de déceler aucune différence entre les isomères qui se lient à l'opsine ou qui peuvent exister en combinaison avec l'opsine.

Conclusion.

En résumé, l'ensemble de ces résultats fait apparaître une division assez curieusement générale pour être peut-être significative entre isomères actifs et inactifs du rétinène vis-à-vis de l'opsine :

D'une part, l'apparition d'une zone positivement chargée autour du carbone 12 dans les substances actives est peut-être en relation avec la possibilité de liaison à l'opsine le long de la chaîne hydrocarbonée. En effet, selon les conceptions de Kropf et Hubbard ⁽⁹⁹⁾, la liaison du rétinène à la protéine mettrait en jeu non seulement l'atome terminal de la chaîne polyéthylénique mais également un ou plusieurs autres points d'attache, ce qui est mis en évidence par le fait que la décomposition du pigment en rétinène + opsine s'accompagne de la libération de deux ou trois groupes SH⁻ et d'un groupe basique sur la protéine.

D'autre part, la similitude électronique des isomères actifs n'est pas en désaccord avec le point de vue de Hubbard et Kropf ⁽¹⁰⁰⁾, selon lequel la différence entre la rhodopsine et la lumirhodopsine met en jeu uniquement l'isomérisation du chromophore de *néo-b* en *all-trans*, la transformation ultérieure de lumi- en métarhodopsine étant le reflet d'un changement de configuration de l'opsine.

Enfin, la labilité relative indiquée par nos calculs pour la liaison 11-12 semble contribuer à expliquer l'existence dans les pigments visuels d'un isomère stériquement empêché.

⁽⁹⁸⁾ B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 1959, **45**, 136.

⁽⁹⁹⁾ A. KROPF et R. HUBBARD, *Ann. New York Acad. Sci.*, 1958, **74**, 266.

⁽¹⁰⁰⁾ R. HUBBARD et A. KROPF, *Ann. New York Acad. Sci.*, 1959, **81**, 388.

CONCLUSIONS

A la fin de ce travail, il est intéressant de faire le point sur les méthodes mises en œuvre et de juger de leur apport à une amélioration de la connaissance des structures électroniques de certains hydrocarbures éthyléniques.

La méthode fondamentale appliquée dans tout ce travail est celle du champ moléculaire self-consistant. Bien qu'elle présente dans l'ensemble une amélioration sur la méthode L. C. A. O. classique, elle n'est pas entièrement satisfaisante, et nous avons cherché à la perfectionner par rapport à ce qui avait été fait jusqu'ici.

Dans la première partie qui concerne la molécule d'éthylène, nous avons cherché à améliorer les résultats obtenus antérieurement en tenant compte de l'interaction entre tous les électrons, en supposant toutefois que les orbitales moléculaires de la couche la plus interne ne contenait que les orbitales atomiques $1s$ des carbones.

Nous sommes partie des orbitales atomiques de Slater, et après orthogonalisation des orbitales $2s$ du carbone, nous avons calculé les intégrales de recouvrement, d'énergie cinétique, d'attraction nucléaire, les intégrales coulombiennes, hybrides et d'échange ; les intégrales mono- et bicentriques ont été calculées au moyen des formules données par Roothaan ou interpolées dans les tables de Kotani ; les intégrales tri- et quadricentriques ont été obtenues par l'approximation de Mulliken et celle de Ruedenberg quand la précédente n'était pas applicable. Les intégrales d'échange entre un carbone et les hydrogènes ont été calculées en utilisant le développement en série de Neumann. L'hypothèse citée plus haut et la symétrie élevée de la molécule à laquelle nous avons appliqué la théorie des groupes nous a permis de scinder l'équation séculaire du 14^e ordre en plusieurs équations de degré au plus égal à 3.

Dix itérations nous ont conduite à une self-consistance des résultats. Nous avons constaté que l'introduction de tous les électrons abaissait de façon très sensible le premier potentiel d'ionisation ; les orbitales moléculaires se classent de façon satisfaisante par rapport à l'ordre prévu par Mulliken, la plus haute orbitale occupée étant celle correspondant aux électrons d'insaturation.

Il s'est avéré que les grandeurs énergétiques, énergie de polarisation, de dissociation et positions des états triplets étaient très sensibles aux approximations nécessairement introduites dans le calcul des intégrales multicentriques. Par contre, les grandeurs non énergétiques, caractéristiques de l'état fondamental, ont paru peu sensibles à cette source d'erreur. Le calcul du moment dipolaire de la liaison CH, à partir de la définition des charges ponctuelles présentant même moment polaire qu'un électron, nous a indiqué une polarité $C-H^+$ avec un moment dont la valeur est en accord sensible avec

la répartition électronique à laquelle nous a, d'autre part, conduite l'analyse de population, malgré l'hypothèse simplificatrice de Mulliken sur la répartition symétrique des populations de recouvrement. L'analyse de population nous a conduite à des résultats intéressants sur les caractères liants ou antiliants de chaque liaison, la force totale de covalence ainsi que sur les transferts de charge, qui indiquent, entre autre, une valeur de promotion $2s \rightarrow 2p$ correspondant bien à une hybridation sp^2 pratiquement pure. L'étude de l'interaction $\sigma - \pi$ nous a indiqué une valeur assez faible de celle-ci, toutefois un peu plus importante que celle calculée précédemment par Moser dans une approximation simple.

L'introduction de tous les électrons n'a pas amélioré les valeurs des énergies de transition par rapport à l'approximation des seuls électrons π . Il semble que ce soit la méthode elle-même qui soit en cause du fait que l'on utilise les mêmes orbitales atomiques pour décrire les structures covalentes et ioniques. Au total, si l'introduction de tous les électrons dans un calcul S. C. F. fournit des résultats intéressants et probablement corrects pour la répartition électronique dans l'état fondamental, elle s'avère, en ce qui concerne les grandeurs énergétiques, trop sensible à différentes sources d'erreurs pour que son utilisation généralisée soit conseillable. L'ensemble des résultats indique d'ailleurs que l'on gagne peu par rapport à l'approximation des électrons π .

La correction introduite par Moffitt dans le cadre de la méthode S. C. F., pour tenir compte de l'ionicté, ayant amélioré très nettement les valeurs des transitions de l'éthylène, nous l'avons appliquée à un homologue supérieur de l'éthylène, le butadiène.

Le calcul de ce terme correctif nous a conduit à calculer les matrices de transition entre les fonctions d'onde représentant les formes covalentes et ioniques de la méthode des paires et les fonctions d'onde de la méthode des orbitales moléculaires. Les énergies de transition obtenues montrent une très nette amélioration pour la transition $N \rightarrow V_1$, un peu moindre pour $N \rightarrow V_2$; cette dernière transition fut ensuite très améliorée également par un calcul d'interaction configurationnelle. Nous avons ensuite calculé les intensités des transitions spectrales, d'une part à partir de l'opérateur longueur dipolaire, d'autre part à partir de l'opérateur vitesse dipolaire; les valeurs assez différentes que l'on obtient sont dans le même rapport que celui obtenu dans le cas de l'éthylène traité par la même méthode.

Le calcul des charges électroniques montre une augmentation excessive de la polarité par rapport aux méthodes pratiquées antérieurement S. C. F. et S. C. F. avec interaction de configurations. Ce défaut général de la méthode de Moffitt, très probablement dû à la corrélation des électrons de même spin, peut être évité par l'emploi du procédé semi-empirique de Pariser et Parr. Ce dernier a pour base les mêmes principes que la méthode de Moffitt, et tout en étant

satisfaisant dans le domaine spectroscopique, ne présente pas les mêmes inconvénients dans le domaine des charges électroniques ; d'autre part, les simplifications qu'il présente par rapport aux calculs très complexes de la méthode de Moffitt permettent de l'appliquer à de grandes molécules.

L'étude du rétinène et de ses isomères que nous avons faite par cette méthode mettait en jeu un problème d'intérêt biologique. Nous avons cherché à déterminer la structure électronique de six isomères du rétinène et à voir s'il existait entre ces isomères une différence de structure électronique qui puisse être mise en relation avec leur activité ou leur absence d'activité vis-à-vis de l'opsine, protéine des bâtonnets rétiniens, phénomène en relation avec le problème de la vision scotopique.

Nous avons obtenu des valeurs pour les indices de liaison qui ne présentent pas de différence sensible entre les six isomères, mais qui présentent une valeur systématiquement plus faible pour la liaison 11-12 autour de laquelle a lieu une isomérisation qu'on a longtemps considérée comme impossible en raison de l'empêchement stérique dû à un groupement méthyle ; la labilisation de cette liaison pourrait donc expliquer cette isomérisation.

Nous avons également calculé le potentiel d'ionisation du doublet libre de l'oxygène terminal ; les valeurs que nous avons obtenues, ainsi que celles des niveaux d'énergie de la plus haute orbitale occupée et de la plus basse orbitale libre, présentent une légère différence entre le groupe des isomères actifs vis-à-vis de l'opsine et le groupe des isomères inactifs, phénomène que l'on peut mettre en relation avec le pouvoir donneur et le pouvoir accepteur d'électrons de ces deux groupes de substances.

Le diagramme des charges présente une alternance régulière des sommets positivement et négativement chargés, sauf dans le cas des trois isomères actifs où l'on trouve trois sommets consécutifs positivement chargés ; on peut peut-être rapprocher ce phénomène de la théorie de Kropf et Hubbard selon laquelle la liaison rétinène-opsine aurait lieu, non seulement sur l'oxygène terminal par l'intermédiaire d'une base de Schiff, mais également en plusieurs points de la chaîne éthylénique.

On voit que la méthode de Pariser et Parr nous a permis de déceler quelques différences dans les structures électroniques des isomères du rétinène, différences qui sont peut-être en rapport avec leurs différences de comportement biologique. Cette méthode qui conserve, malgré ses simplifications, les avantages des méthodes perfectionnées par rapport à la méthode L. C. A. O. classique, a le mérite, grâce à ces simplifications, de permettre aux théories de la Chimie quantique d'étudier de façon plus approfondie les grandes molécules et de contribuer ainsi à l'étude de problèmes biologiques.

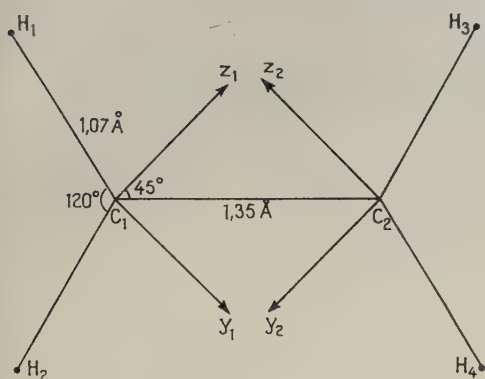


Fig. 1.

Système d'axes adopté.

Les axes C_1x_1 , C_2x_2 sont perpendiculaires au plan de la molécule.

$C_1x_1y_1z_1$: trièdre direct ;
 $C_2x_2y_2z_2$: trièdre indirect.

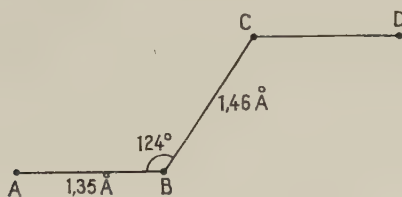
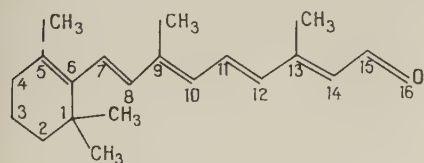
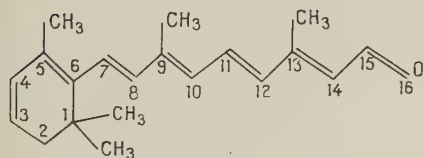


Fig. 2. — Butadiène.



Rétinène-1



Rétinène-2

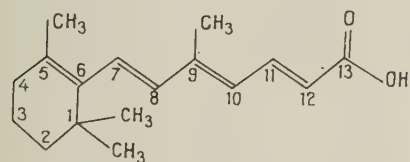
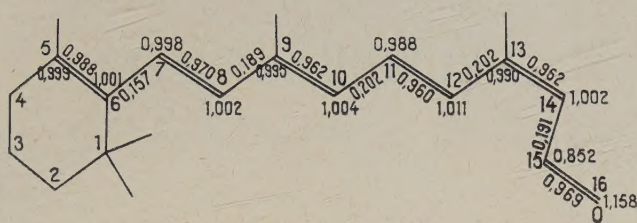
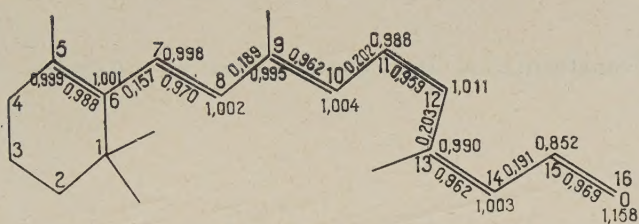


Fig. 4.

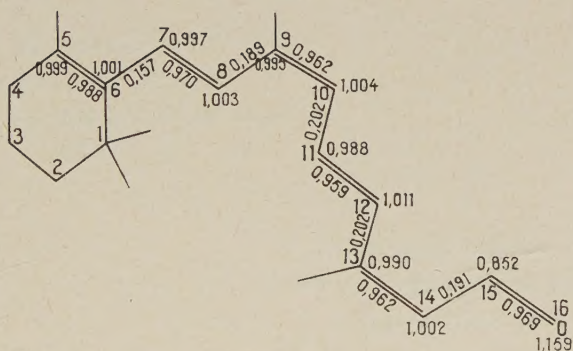
Acide β -ionylidène crotonique.



Rétinène néo-a.



Rétinène néo-c.



Rétinène iso-b.

Fig. 5 (suite).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Transformation des caroténoïdes en vitamine A.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 9 mars 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

